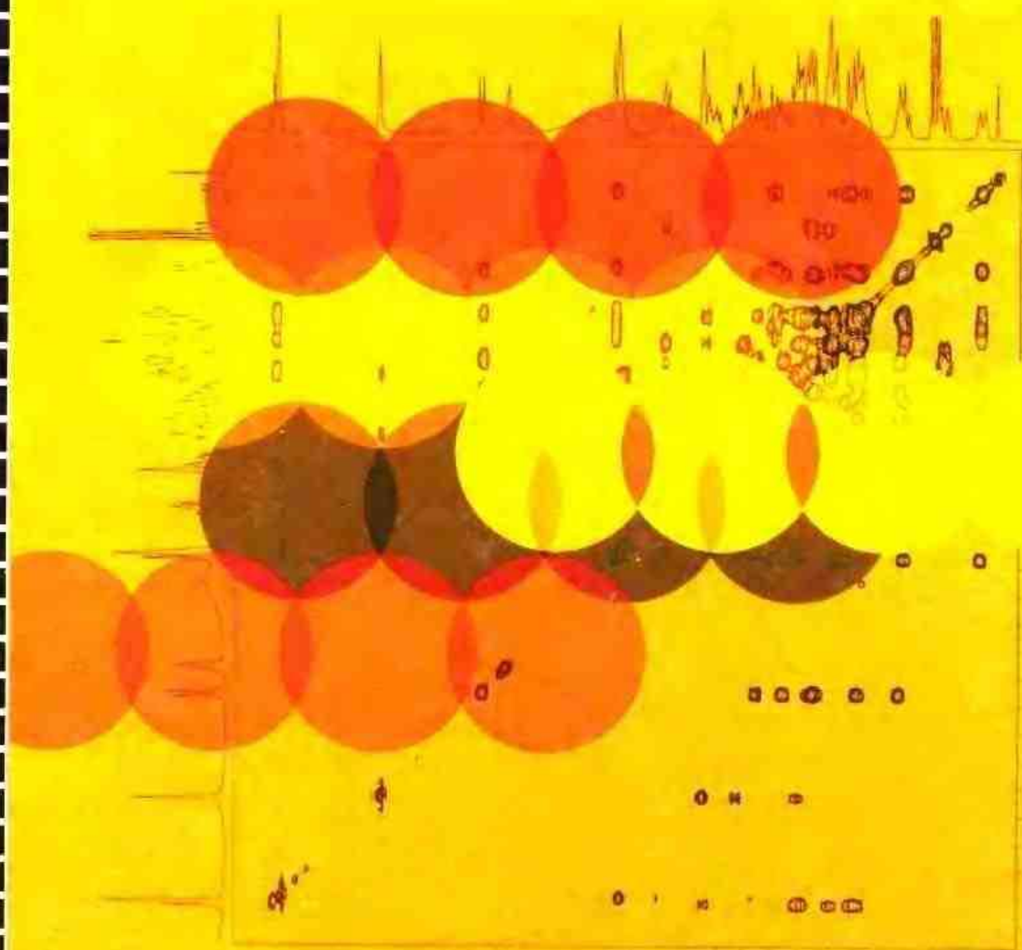
有机化合物结构鉴定与有机波谱学

（第二版）

宁永成 编著

本书由诺贝尔化学奖获得者 Richard R. Ernst 签名作序



科 学 出 版 社

有机化合物结构鉴定与有机波谱学

（第二版）

宁永成　编著

科学出版社

2000

内 容 简 介

本书第一版自1989年发行以来，被众多高等院校、科研单位及仪器公司作为教材或参考书所采用，并于1992年在台湾发行了繁体字版。

本书第二版全面而深入地阐述了核磁共振、质谱、红外光谱、拉曼光谱、紫外可见光谱的理论及其最新进展，并从方法学的角度全面讨论了几门谱学在确定有机化合物构型、构象上的应用。针对化学工作者的需要，书中以大量的谱图解析实例来重点论述了谱学原理在有机化合物结构鉴定中的应用，以提高用谱学方法解决实际问题的能力。

本书可用于从事有机化合物结构鉴定、谱学研究的科研工作者及相关专业的高等院校师生。

图书在版编目（CIP）数据

有机化合物结构鉴定与有机波谱学/宁永成编著．（第二版）．-北京：科学出版社，2000

ISBN 7-03-007412-2

Ⅰ．有… Ⅱ．宁… Ⅲ．①有机化合物-分子结构-测定②有机分析：波谱分析 Ⅳ．O621.15

中国版本图书馆CIP数据核字（1999）第23985号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717

新蕾印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售

*

1989年2月第一版　开本：787×1092 1/16
2000年1月第二版　印张：33
2000年1月第3次印刷　字数：745 000
印数：5 501—8 500

定价：58.00元

（如有印装质量问题，我社负责调换〈新欣〉）

第一版序

有机化合物的结构鉴定，在50年代以前基本上以化学反应为主要手段。化学实验的信息量非常有限，往往不一定能顺利地得到明确的结论。近几十年来新的仪器分析法的出现及其迅速发展，已使局面大为改观。有机化学工作者最常用的是所谓“四谱”：核磁共振（^{1}H及^{13}C），质谱，红外，紫外。

本书比较详细地介绍了上述几种谱学手段的原理，并列举了大量的谱图解析实例。读者对象主要是研究生及有关专业的大学生。在这一方面，中文参考书寥寥无几，本书是作者针对这种迫切需要所做的可贵尝试。本书的特点之一即是读者可以从所举实例中学习并提高识谱本领，从谱图中获得尽可能多的信息。最后一章还通过例子说明如何同时采用几种谱图来进行结构的判定。这些谱互相补充，互相印证，构成了目前常用的所谓综合解析技术。

一般说来，只靠一种谱来解决问题是困难的。在个别情况下即使是可以只靠一种谱，但用另一种谱从不同的角度加以核对还是可取的，它可以避免或减少出错的可能性。不可讳言，个别实验室也有片面追求“四谱俱全”的倾向，不管需要与否。这是需要避免的一种极端。书中有不少实例，表面上看似乎只靠一种谱图即能解决问题。但例题中往往给出化合物的元素组成式，其实它已暗含其他方面的信息（如质谱，元素分析等，有时来之不易）。样品的来源及理化性质（R_f值等），也都是有用的线索。

书中除对原理及应用详加阐述外，还提供了详尽的典型数据及经验公式。因此本书也将受到专业研究人员及教师们的欢迎，成为案头常用书之一。

梁晓天

1989年2月

第一版前言

建立在有机波谱学基础上的有机化合物结构鉴定是化学和物理的边缘科学、是化学的前沿学科之一。它对有机化学、生物化学、植物化学、药物化学、乃至物理化学、无机化学均起着积极的推动作用。它在化工、石油、橡胶、食品及其它轻、重工业部门有广泛的应用。因此，这门学科既具有很强的理论性，又具有很高的应用价值。

我国对天然有机化合物的结构鉴定及工业产品的有机结构剖析的研究工作正在迅速发展。与此相应，近年来，我国进口了不少用于有机分析的大型仪器，因此，有关的研究工作者迫切需要合适的参考书。

70年代中、后期以来，随着脉冲傅里叶变换核磁共振波谱仪的商品化，碳谱和一些使用脉冲技术的新方法迅速发展；有机质谱也发展了若干新技术和新方法；有机结构鉴定已开始一个新时期。在此之前较多注意未知物和已知物谱图的比较，此后更多的注重谱图的解释；此前红外光谱的作用较大，此后核磁共振谱的作用较突出。此外，化学（有机结构鉴定）和物理（波谱学）之间还存在着一条鸿沟。直至近期出版的有机结构鉴定的专著，碳谱内容仍未占据应有的比重，而核磁共振二维谱、串联质谱等新课题的原理更未涉及。

作者根据多年从事有机结构鉴定的科研和在清华大学有关课程教学工作中的体会，以及在法国天然物质化学研究所进修（以各仪器专题组为主）中的收获，加以系统整理后写成了这本书。书中同时兼顾专著和教材的特点，归纳起来有下述几点：

1. 内容丰富，材料新颖，反映了本学科80年代中期的水平。

本书较全面地介绍了核磁共振碳谱、几种测定碳原子级数的方法（APT、INEPT、DEPT），二维同核和异核 J 谱、同核和异核的各种位移相关谱、确定碳原子连接顺序的方法（INADEQUATE 及 2D INADEQUATE）、检测第一无场区亚稳离子的方法、离子动能谱、质量分析离子动能谱、联动扫描、串联质谱、碰撞活化、质谱的计算机检索等。基本上包括了近年来核磁、质谱用于有机结构鉴定的各种重要方法和技术.

2. 较好地阐述了波谱学的基本内容和各种新方法的原理。

由于已出版的有机鉴定的专著对新方法介绍较少，而各种波谱学的论述则专于一谱，化学工作者在阅读有关波谱学的文献时存在一定困难。不了解基本原理，则会影响波谱学及各种新方法在有机结构鉴定中的应用。本书采用矢量图、能级图，进行基本公式的推导，讲清其数学、物理概念，以阐述波谱学基本内容和有关新方法、新技术的原理。具体例子如傅里叶变换、拉曼散射（同时从光的微粒性和波动性讨论）、碳谱的偏共振去耦等。

本书和通常的波谱学的差别在于它所讨论的内容均与有机结构鉴定密切相关，且对象为化学工作者

3. 适用面广。

对每种方法，本书均从基本原理讲起，初学者可掌握基本内容，经努力也可逐步掌

握有关难点。本书也可作为有关专业的教学参考书。

本书论及几种波谱并阐述了近期的发展，这对从事有机仪器分析专业的工作者也有参考价值。

本书详细地讨论了有机波谱学的基本内容，有关的实验方法、几种谱图的解析，并列出了必要的数据，因此本书对从事有机物结构鉴定的科研工作者是一本较为适用的参考书。

4. 注意提高实践工作的能力。

本书对一些较重要的、实际工作运用较多的课题阐述较为充分（如氢谱中的双共振）。解析氢谱的复杂谱图时，根据作者的见解讨论了常见官能团的谱图。本书选择的例题有较大难度并考虑了多样性。

5. 读者易于掌握。

在查阅大量专著和文献的基础上，并经几年教学实践的探索，本书论述线索清晰，要点简明，尽可能地避免了按官能团的冗长讨论。

由于本书内容新，论述面广，又有相当深度和难度，书中难免有论述不完善或不妥当之处，恳请读者提出宝贵意见。

作　者

1987年5月于清华大学化学系

台湾版序

1990年秋，新竹清华大学同仁组团访问大陆。在北京期间，举办了“海峡两岸清华学术研讨会”。两岸学者通过学术讨论、参观与交谈，加深彼此之间的了解，是一次有意义的盛会。

北京清华大学是一所师质整齐，学生水平高且教研设备齐全的所谓“重点大学”。对学化学的人而言，清华校内的分析中心（类似台湾的精密仪器中心），它的设备，它的服务，给人难忘的印象。

在这一次访问当中，我有幸认识了从事有机化合物光谱学研究多年的宁永成教授。他给人的印象是学有所成，脚踏实地的科学工作者。我得知他编著的《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》，在多所大学及研究所中，广泛被采用做教材及参考资料，即向他提议，在台湾发行繁体字版。他毫无迟疑的表示同意，并且为台湾的读者加写了附录3“二维核磁共振谱”。

两岸之间的学术交流，预料会更加频繁。希望这本书的出版，能带动更多、更好的科技书刊，在两岸间流通。

张昭鼎

1992年元旦

繁体字版序

1990年8月，张昭鼎教授率新竹清华大学代表团到校访问，清华园第一次召开了海峡两岸清华大学学术交流会。在化学系的交流会上，我将此书送给了昭鼎先生，他浏览该书后问我是否可联系在台湾出繁体字版，我当即表示积极赞同。

张先生自始至终一直关注着出繁体字版的事，亲自处理具体事宜，在海峡两岸奔波协调，并写了台湾版序。欧亚书局进行了卓有成效的工作，为读者的方便邀请静宜大学林孝道教授主持两地用语的转换；并制作“用语差异对照表”以便利读者查阅。清华大学出版社为此书出繁体字版也予以积极的支持。作者对以上各方深表谢意。

这本书和台湾读者见面了，作者能为海峡两岸科技文化交流作出点滴贡献感到由衷的欣慰，并希望随着两岸同胞进一步的交往而不断扩大海峡两岸的科技文化交流。在用核磁共振、质谱、红外、拉曼、紫外等方法来鉴定有机物结构方面，科学的发展极为迅速，可交流的内容非常广泛，作者十分乐意为进一步开展海峡两岸这方面的交流而不断努力。

此书完稿于1987年5月。出版前承蒙这一领域国内最负声望的梁晓天教授作序，使此书增光。此书发行后较快销售完毕，作者得到了读者热情的肯定。若干单位选为研究生或本科生教学参考书。Bruker公司将此书发给国内每家核磁共振仪用户以作参考。我希望这本书也会得到台湾读者的欢迎。

自1987年5月本书完稿以来，在二维核磁共振谱方面已有了很大进展，特别是二维位移相关谱。在这次出繁体字版时，作者暂先加了一个附录3，以使读者能对二维核磁共振谱有一个概略的了解。

宁永成

1991年7月于清华园

Foreword to the Second Edition of "Structural Identification of Organic Compounds and Organic Spectroscopy"

The development of chemistry went in the past through distinct and remarkable phases. The nineteenth century was devoted to exploring the molecular nature of chemistry. For the first time, chemical reactions could be rationalized and predicted, leading to an unprecedented development of chemical industry. Most of these achievements were the result of the intuition of ingenious chemists who, combining all known experimental facts, constructed a coherent conceptual frame work.

The first half of the present century brought the revolutionary quantum mechanical concepts which allowed one to understand the origin of molecular structures and to compute the electronic structure of molecules. Chemical bonding changed from a set of rules to a solid theory on firm grounds. The concept of discrete energy levels of molecules became standard knowledge of all chemists , although in the laboratory still the traditional wet chemical procedures of analysis prevailed.

During the second half of this century, finally, full advantage was taken of the acquired quantum chemical knowledge. It was soon recognized that transitions between the discrete energy levels of molecules are highly specific for tbe identification of molecules by optical spectroscopy in the ultraviolet, the visible, and the infrared spectral regions. It was also recognized that there is no better way of determining molecular structures of crystallized matter than using X-ray diffraction. At the same time, mass spectroscopy became an enormously powerful tool for determining the molecular topology and connectivity. Finally nuclear magnetic resonance turned out to become the most universal technique for studying a great variety of molecular properties, from three-dimensional structures to intramolecular dynamics, chemical equilibrium, chemical reactivity, and supramolecular assemblies.

Today, it is recognized that chemistry is one of the most essential foundations of the natural sciences. Understanding facts in medicine and biology means to reduce them to a set of underlying chemical reactions. In this sense, the spectroscopic tools of chemistry also became essential instruments for biological and biomedical research.

Indeed spectroscopy has during the past fifty years completely changed the daily work of chemists, biologists and biomedical scientists. Spectroscopic techniques became the most reliable and most efficient means for gaining insight into the molecular secrets of nature. They will certainly remain indispensable also for the future development of science and technology and will contribute to the wellbeing of mankind during the next millennium.

I'am sure that this thoughtful, thorough, and comprehensive treatise will provide the reader with much of the spectroscopic knowledge neeced for any modern and active chemist. In addition, it will prove to be useful also for scientists in related areas who depend on chemical analysis in their daily work.

Zürich, December 8, 1997

Prof. Dr. Richard R. Ernst

附译文

在以往的岁月里，化学学科的发展走过了独特和令人瞩目的阶段。19 世纪人们致力于探索化学的分子的性质。化学反应第一次能被理解和预言，由此导致化学工业前所未有的发展。这些成就的取得大多归功于天才的化学家们的直觉，他们综合所有已知的实验事实，构筑了一个严密的理论框架。

20 世纪上半叶带来了革命的量子力学，它使人能理解分子结构的起因并能计算分子的电子结构。化学键从一系列规则发展成为具有坚实基础的可靠理论。虽然在实验室里主要仍是传统的湿式化学分析方法，分子具有分立能级的概念已成为化学家们的共识。

本世纪下半叶，已获得的量子力学知识最终得到充分的利用。人们很快认识到：通过紫外、可见、红外光谱区的光谱、分子的分立能级之间的跃迁对于分子的鉴定是非常特征的。同时也认识到对晶体物质的分子结构的鉴定，利用 X 射线衍射乃是最好的方法。与此同时，质谱成为确定分子的结构学和连接顺序的强有力的方法。最后核磁共振被认为是最广泛地研究分子性质的最通用的技术：从三维结构到分子动力学、化学平衡、化学反应性和超分子集体。

时至今日，人们已认识到化学乃是自然科学中最为重要的基础学科之一。在医学和生物学中所理解的事实归结于一系列的基础的化学反应。从这个意义讲，化学的光谱设备也成为生物学和生物医学研究的必不可少的仪器。

的确，在以往的 50 年里，光谱学已全然改变了化学家、生物学家和生物医学家的日常工作。光谱技术成为探究大自然中分子内部秘密的最可靠、最有效的手段。它们在将来的科学和技术的发展中将仍然一定是必不可少的，即便以后的千年岁月仍将造福于

人类。

我确信这部有创见、论述透辟、内容丰富的著作将会为读者提供大量的光谱知识，这是任何现代的、积极的化学家都需要的。此外将证明它对于在相关领域的科学工作者，在他们的日常工作中依靠化学分析，亦会获益匪浅。

苏黎世，1997．12．8

教授、博士 Richard R. Ernst
（签名）

第二版前言

本书自1989年第一版发行以来，被众多高等院校、科研单位及仪器公司作为教材或参考书所采用。两次印刷达5500册。为有关的教学和科研起了积极的推动作用。1992年春又作为大陆此领域第一本著作，由台北欧亚书局在台湾发行了繁体字版，大大地增加了在海外的影响。1992年冬获国家教委优秀教材二等奖。

近十年过去了，学科的发展是极为引人注目的。R. R. Ernst教授因对核磁共振的卓越贡献而荣获1991年诺贝尔化学奖是最突出的例证。各门谱学的理论、仪器、方法和应用均有很重大的进展，鉴定有机物结构已在更高的水平上进行；进一步确定其构型、构象则是其自然的深化。在这一领域工作的专业人员很需要一本反映发展动态并系统地阐述其理论的著作。为培养高层次的人才，也迫切需要一本新颖广泛、论述深入、解析细腻的教材。

不容否认，这一时期有大量的著作问世，包括不少著作再版，但本书在下列几点有自己的鲜明特点：

1. 全面地反映了几门谱学的最新进展，基本上包含了与有机结构鉴定有关的所有最新课题，从本书的目录和索引很快就可证实。

2. 阐述谱学理论是全面而深入的，体系很具新颖性。典型例子为细致地讨论了各种脉冲序列的单元，从而能较深入地了解各种二维核磁共振谱的原理。

3. 从方法学的角度，全面地讨论了几门谱学在确定有机化合物构型、构象上的应用，并延伸到生物大分子。

4. 针对化学工作者的需要，突出应用，提高用谱学方法解决实际问题的能力。另一方面，对谱学原理的阐述又能使他们更好地选择和应用谱学方法。

本书对理论的阐述比较清楚，故引用文献较少。对于新发展的课题，扼要地给出近期文献。本书由宁永成教授编著。香港科技大学化学系车镇涛博士书写了第九章中的部分内容，为本书提供约30幅谱图，并对本书的出版给予积极帮助。

作者衷心感谢谱学泰斗R. R. Ernst教授为本书第二版作序，无疑地这将对本书的应用起到极为巨大的推动作用。

作者对为本书第一、第二版予以帮助、关怀的专家、教授深表谢意，他们是：梁晓天院士、陈耀祖院士、周同惠院士、张滂院士、汪尔康院士、孙亦樑教授、张昭鼎教授、唐恢同教授、黄太焯教授、王光辉教授、康致泉教授、何美玉教授等。

Bruker, Varian, JEOL, Micromass (VG), Finnigan-Mat, Ionspec, Bear, Bio-rad, Nicolet, Perkin-Elmer, dilor, EG&G, Hewlett Packard, Shimadzu, Hitach 公司送来了最新资料，使本书能真正反映各种有机分析仪器及方法的最新发展水平，在此谨表示衷心感谢。

作 者

1998年7月

目　录

第一章 核磁共振概论

1945年以F.Bloch和E.M.Purcell为首的两个小组几乎同时发现了核磁共振（nuclear magnetic resonance，NMR）现象。他们二人因此获得1952年诺贝尔物理奖。今天核磁共振已成为鉴定有机化合物结构及研究化学动力学等的极为重要的方法，在有机化学、生物化学、药物化学、物理化学、无机化学及多种工业部门中得到广泛应用。

1.1 核磁共振基本原理

1.1.1 原子核的磁矩

核磁共振的研究对象为具有磁矩的原子核。原子核是带正电荷的粒子，其自旋运动将产生磁矩，但并非所有同位素的原子核都有自旋运动，只有存在自旋运动的原子核才具有磁矩。

原子核的自旋运动与自旋量子数 I 相关。$I=0$ 的原子核没有自旋运动。$I\neq0$的原子核有自旋运动。

原子核可按 I 的数值分为以下三类：

1）中子数、质子数均为偶数，则 $I=0$，如^{12}C、^{16}O、^{32}S等。

2）中子数与质子数其一为偶数，另一为奇数，则 I 为半整数，如

$I=\frac{1}{2}$；^{1}H、^{13}C、^{15}N、^{19}F、^{31}P、^{77}Se、^{113}Cd、^{119}Sn、^{195}Pt、^{199}Hg等；

$I=\frac{3}{2}$；^{7}Li、^{9}Be、^{11}B、^{23}Na、^{33}S、^{35}Cl、^{37}Cl、^{39}K、^{63}Cu、^{65}Cu、^{79}Br、^{81}Br等；

$I=\frac{5}{2}$；^{17}O、^{25}Mg、^{27}Al、^{55}Mn、^{67}Zn等；

$I=\frac{7}{2}$、$\frac{9}{2}$等。

3）中子数、质子数均为奇数，则 I 为整数，如^{2}H、^{6}Li、^{14}N等 $I=1$；^{58}Co，$I=2$；^{10}B，$I=3$。

由上述可知，只有2）、3）类原子核是核磁共振研究的对象。它们之中又分为两种情况：

1）$I=1/2$ 的原子核　电荷均匀分布于原子核表面，这样的原子核不具有电四极矩，核磁共振的谱线窄，最宜于核磁共振检测。

2）$I>1/2$ 的原子核　电荷在原子核表面呈非均匀分布，可用图1.1表示。

对于图1.1（a）或（b）所示的原子核，我们可考虑为在电荷均匀分布的基础上加一对电偶极矩。对（a）图所示原子核来说，“两极”正电荷密度加大，表面电荷分布是不均匀的。若改变球体形状，使表面电荷密度相等，则圆球变为纵向延伸的椭球。按照电四极矩公式：

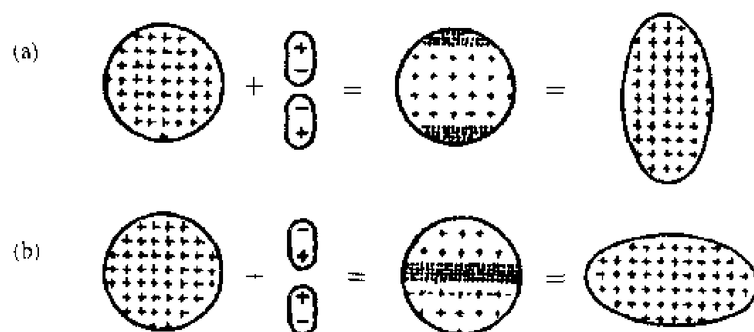


图 1.1 原子核的电四极矩

$$Q = \frac{2}{5}Z\ (b^2 - a^2) \tag{1-1}$$

式中 b，a 分别为椭球纵向和横向半径；Z 为球体所带电荷。所以（a）图所示的原子核具有正的电四极矩。同理可知（b）图所示的原子核具有负的电四极矩。

凡具有电四极矩（不论是正值或是负值）的原子核都具有特有的弛豫（relaxation）机制，常导致核磁共振的谱线加宽，这对于核磁共振信号的检测是不利的。

当原子核自旋量子数 I 非零时，它具有自旋角动量 $\boldsymbol{P}$，其数值为：

$$P = \sqrt{I\ (I+1)}\frac{h}{2\pi} = \sqrt{I\ (I+1)}\hbar \tag{1-2}$$

式中 h 为普朗克常数；

$\hbar$ 为$\frac{h}{2\pi}$。

具有自旋角动量的原子核也具有磁矩 $\boldsymbol{\mu}$，$\boldsymbol{\mu}$ 与 $\boldsymbol{P}$ 之间存在着下列关系：

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma\boldsymbol{P} \tag{1-3}$$

γ 称为磁旋比（magnetogyric ratic），有时也称作旋磁比（gyromagnetic ratio）。

γ 是原子核的重要属性。

1.1.2 核动量矩及磁矩的空间量子化

当空间存在着静磁场，且其磁力线沿 z 轴方向时，根据量子力学原则，原子核自旋角动量在 z 轴上的投影只能取一些不连续的数值：

$$P_z = m\hbar \tag{1-4}$$

式中 m 为原子核的磁量子数，$m = I$，$I-1$，…，$-I$，如图 1.2 所示。

与此相应，原子核磁矩在 z 轴上的投影：

$$\mu_z = \gamma P_z = \gamma m\hbar \tag{1-5}$$

磁矩和磁场的相互作用能

$$E = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{B}_0 = -\mu_z B_0 \tag{1-6}$$

将（1-5）代入上式，则有

$$E = -\gamma m\hbar B_0 \tag{1-7}$$

式中 B_0 为静磁感强度。

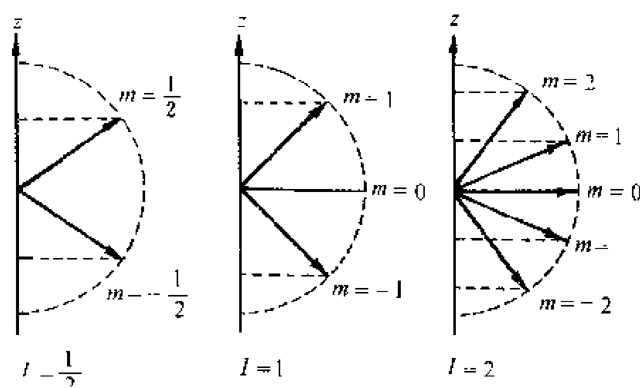


图 1.2 在静磁场中，原子核自旋角动量的空间量子化

原子核不同能级之间的能量差则为

$$\Delta E = -\gamma \Delta m \hbar B_0 \tag{1-8}$$

由量子力学的选律可知，只有 $\Delta m = \pm 1$ 的跃迁才是允许的，所以相邻能级之间发生跃迁所对应的能量差为

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \tag{1-9}$$

另一方面，$m = I, I-1, \cdots, -I$，即核磁矩共有 $2I+1$ 个取向，再利用式（1-6），可得出相邻能级之间的能量差为

$$\Delta E = \frac{\mu_z B_0}{I} \tag{1-10}$$

当用（1-10）式时，μ_z 表示 $\boldsymbol{\mu}$ 在 z 轴上最大的投影。

1.1.3 核磁共振的产生

在静磁场中，具有磁矩的原子核存在着不同能级。此时，如运用某一特定频率的电磁波来照射样品，并使该电磁波满足（1-8）式，原子核即可进行能级之间的跃迁，这就是核磁共振。当然，跃迁时必须满足选律，即 $\Delta m = \pm 1$。所以产生核磁共振的条件为：

$$h\nu = \gamma \hbar B_0$$

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \tag{1-11}$$

式中 ν 为该电磁波频率，其相应的圆频率为

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma B_0 \tag{1-12}$$

也可以从另一角度来讨论核磁共振现象。在静磁场中，原子核绕其自旋轴旋转（自旋轴与核磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 方向一致），而自旋轴又与静磁场保持某一夹角 θ 而绕静磁场进动（precess），或称为拉莫尔（Larmor）进动，如图 1.3 所示。陀螺在重力场中的进动可帮助读者了解进动现象。

进动频率 ω_L 由式（1-13）决定：

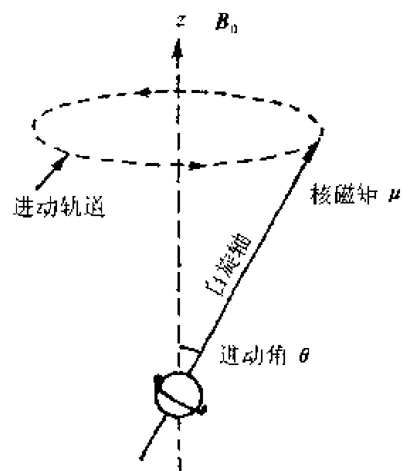


图 1.3　原子核在静磁场 B_0 中进动

$$\omega_L = \gamma B_0 \tag{1-13}$$

进动的方向则由 γ 的符号决定。

设想在垂直于 $\boldsymbol{B}_0$ 的平面上加一个线偏振交变磁场，其圆频率等于 ω_L。线偏振交变磁场可以分解为旋转方向相反的两个圆偏振磁场。其中一个旋转磁场和核进动的方向相反，它与核磁矩作用的时间很短，其作用可以忽略；另一个旋转磁场和核进动方向相同（且同频率），电磁波的能量传递给原子核，产生了原子核的能级跃迁（改变进动夹角 θ），此亦即核磁共振。

表 1.1 列出了各种有磁矩的原子核的各种参数：天然丰度、自旋量子数、电四极矩、共振频率、检测时的相对灵敏度等。

表 1.1　部分有磁矩原子核的核磁共振参数[1]

同位素	共振频率* (MHz)	天然丰度 (%)	相对灵敏度（以相同数目的核计算）		磁矩 μ（乘以核磁子 $eh/4\pi mC$）	自旋量子数 I	电四极矩 $e\times10^{-24}$cm
			固定磁场	固定频率			
^{1}H	42.577	99.9844	1.000	1.000	2.79270	1/2	—
^{2}H	6.536	1.56×10^{-2}	9.64×10^{-3}	0.409	0.85738	1	2.77×10^{-3}
^{6}Li	6.265	7.43	8.51×10^{-3}	0.392	0.82191	1	4.6×10^{-4}
^{7}Li	16.547	92.57	0.294	1.94	3.2560	3/2	-4.2×10^{-2}
^{9}Be	5.983	100.	1.39×10^{-2}	0.703	−1.1774	3/2	2×10^{-2}
^{10}B	4.575	18.83	1.99×10^{-2}	1.72	1.8006	3	0.111
^{11}B	13.660	81.17	0.165	1.60	2.6880	3/2	3.55×10^{-2}
^{13}C	10.705	1.108	1.59×10^{-2}	0.251	0.70216	1/2	—
^{14}N	3.076	99.635	1.01×10^{-3}	0.193	0.40357	1	2×10^{-2}
^{15}N	4.315	0.365	1.04×10^{-3}	0.101	−0.28304	1/2	—
^{17}O	5.772	3.7×10^{-2}	2.91×10^{-2}	1.58	−1.8930	5/2	-4×10^{-3}
^{19}F	40.055	100.	0.834	0.941	2.6273	1/2	—
^{23}Na	11.262	100.	9.27×10^{-2}	1.32	2.2161	3/2	0.1
^{25}Mg	2.606	10.05	2.68×10^{-2}	0.714	−0.85471	5/2	—
^{27}Al	11.094	100.	0.207	3.04	3.6385	5/2	0.149
^{29}Si	8.460	4.70	7.85×10^{-2}	0.199	−0.55477	1/2	—
^{31}P	17.235	100.	6.64×10^{-2}	0.405	1.1305	1/2	—
^{33}S	3.266	0.74	2.26×10^{-3}	0.384	0.64274	3/2	-6.4×10^{-2}
^{35}Cl	4.172	75.4	4.71×10^{-3}	0.490	0.82089	3/2	-797×10^{-2}
^{37}Cl	3.472	24.6	2.72×10^{-3}	0.408	0.68329	3/2	-6.21×10^{-2}
^{39}K	1.987	93.08	5.08×10^{-4}	0.233	0.39094	3/2	—
^{43}Ca	2.865	0.13	6.39×10^{-2}	1.41	−1.3153	7/2	—
^{45}Sc	10.343	100.	0.301	5.10	4.7491	7/2	—
^{47}Ti	2.400	7.75	2.10×10^{-3}	0.659	−0.78712	5/2	—
^{49}Ti	2.401	5.51	3.76×10^{-3}	1.19	−1.1023	7/2	—

同位素	共振频率*（MHz）	天然丰度（%）	相对灵敏度（以相同数目的核计算）		磁矩 μ（乘以核磁子 $eh/4\pi mC$）	自旋量子数 I	电四极矩 $e\times10^{-24}$cm
			固定磁场	固定频率			
^{51}V	11.193	~100.	0.383	5.53	5.1392	7/2	0.3
^{53}Cr	2.406	9.54	1.0×10^{-4}	0.29	−0.4735	3/2	—
^{55}Mn	10.553	100.	0.178	2.89	3.4610	5/2	0.5
^{57}Fe	—	2.245	—	—	≤0.05	—	—
^{57}Co**	10.0	—	0.274	4.95	4.6	7/2	—
^{58}Co**	13.3	—	0.25	2.5	3.5	2	—
^{59}Co	10.103	100.	0.281	4.83	4.6388	7/2	0.5
^{60}Co**	4.6	—	5×10^{-2}	4.3	3.0	5?	—
^{61}Ni	—	1.25	—	—	<0.25	—	—
^{63}Cu	11.285	69.09	9.38×10^{-2}	1.33	2.2206	3/2	−0.15
^{65}Cu	12.090	30.91	0.116	1.42	2.3790	3/2	−0.14
^{67}Zn	2.635	4.12	2.86×10^{-3}	0.730	0.8735	5/2	—
^{69}Ga	10.218	60.2	6.93×10^{-2}	1.201	2.0108	3/2	0.2318
^{71}Ga	12.984	39.8	0.142	1.525	2.5549	3/2	0.1461
^{73}Ge	1.485	7.61	1.40×10^{-3}	1.15	−0.8768	9/2	−0.2
^{75}As	7.292	100.	2.51×10^{-2}	0.856	1.4349	3/2	0.3
^{77}Se	8.131	7.50	6.97×10^{-3}	0.191	0.5333	1/2	—
^{79}Br	10.667	50.57	7.86×10^{-2}	1.26	2.0990	3/2	0.33
^{81}Br	11.498	49.43	9.84×10^{-2}	1.35	2.2626	3/2	0.28
^{85}Rb	4.111	72.8	1.05×10^{-2}	1.13	1.3483	5/2	0.31
^{87}Rb	13.932	27.2	0.177	1.64	2.7415	3/2	0.15
^{87}Sr	1.845	7.02	2.69×10^{-3}	1.43	−1.0893	9/2	—
^{89}Y	2.086	100.	1.17×10^{-4}	4.90×10^{-2}	−0.1368	1/2	—
^{91}Zr	4.0	11.23	9.4×10^{-3}	1.04	−1.3	5/2	—
^{93}Nb	10.407	100.	0.482	8.06	6.1435	9/2	−0.4±0.3
^{95}Mo	2.774	15.78	3.22×10^{-3}	0.761	−0.9099	5/2	—
^{97}Mo	2.833	9.60	3.42×10^{-3}	0.776	−0.9290	5/2	—
^{99}Tc**	9.583	—	0.376	7.43	5.6572	9/2	0.3
^{99}Ru	—	12.81	—	—	—	3/2	—
^{101}Ru	—	16.98	—	—	—	5/2	—
^{103}Rh	1.340	100.	3.12×10^{-5}	3.15×10^{-5}	−0.0879	1/2	—
^{105}Pd	1.74	22.23	7.79×10^{-4}	0.47	−0.57	5/2	—
^{107}Ag	1.722	51.35	6.69×10^{-5}	4.03×10^{-2}	0.1130	1/2	—
^{109}Ag	1.981	48.65	1.01×10^{-4}	4.66×10^{-2}	−0.1299	1/2	—
^{111}Cd	9.028	12.86	9.54×10^{-3}	0.212	−0.5922	1/2	—
^{113}Cd	9.444	12.34	1.09×10^{-2}	0.222	−0.6195	1/2	—
^{115}In**	9.329	95.84	0.348	7.23	5.5072	9/2	1.161
^{117}Sn	15.77	7.67	4.53×10^{-2}	0.356	−0.9949	1/2	—
^{119}Sn	15.87	8.68	5.18×10^{-2}	0.373	−1.0409	1/2	—
^{121}Sb	10.19	57.25	0.160	2.79	3.3417	5/2	−0.8
^{123}Sb	5.518	42.75	4.57×10^{-2}	2.72	2.5334	7/2	−1.0
^{125}Te	13.45	7.03	3.16×10^{-2}	0.316	−0.8824	1/2	—

续表 1.1

同位素	共振频率* (MHz)	天然丰度 (%)	相对灵敏度（以相同数目的核计算）		磁矩 μ（乘以核磁子 $eh/4\pi mc$）	自旋量子数 I	电四极矩 $e\times10^{-24}cm^2$
			固定磁场	固定频率			
^{127}I	8.519	100.	9.35×10^{-2}	2.33	2.7939	5/2	-0.75
^{129}I**	5.669	—	4.96×10^{-2}	2.80	2.6030	7/2	-0.43
^{177}Hf	—	18.39	—	—	—	1/2or3/2	—
^{179}Hf	—	13.78	—	—	—	1/2or3/2	—
^{181}Ta	4.6	100	2.60×10^{-2}	2.26	2.1	7/2	6.5
^{183}W	1.75	14.28	6.98×10^{-5}	4.12	0.115	1/2	—
^{185}Re	9.586	37.07	0.133	2.63	3.1437	5/2	2.8
^{187}Re	9.684	62.93	0.137	2.65	3.1760	5/2	2.6
^{189}Os	3.307	16.1	2.24×10^{-3}	0.385	0.6507	3/2	2.0
^{191}Ir	0.81	38.5	3.5×10^{-5}	9.5×10^{-2}	0.16	3/2	-1.2
^{193}Ir	0.86	61.5	4.2×10^{-5}	0.104	0.17	3/2	-1.0
^{195}Pt	9.153	33.7	9.94×10^{-3}	0.215	0.6004	1/2	—
^{197}Au	0.691	100.	2.14×10^{-5}	8.1×10^{-2}	0.136	3/2	0.56
^{199}Hg	7.612	16.86	5.72×10^{-3}	0.179	0.4993	1/2	—
^{201}Hg	3.08	13.24	1.90×10^{-3}	0.362	-0.607	3/2	0.5
^{203}Tl	24.33	29.52	0.187	0.571	1.5960	1/2	—
^{205}Tl	24.57	70.48	0.192	0.577	1.6114	1/2	—
^{207}Pb	8.899	21.11	9.13×10^{-3}	0.209	0.5837	1/2	—
^{209}Bi	6.842	100.	0.137	5.30	4.0389	9/2	-0.4

* 1特（斯拉）磁感强度下的共振频率；　** 放射性同位素。

1.1.4 连续波核磁共振谱仪

为满足发生核磁共振的条件，即（1-11）式，有两种方式：1）固定静磁感强度 B_0，扫描电磁波频率 ν；2）固定电磁波频率 ν，扫描静磁感强度 B_0。这两种方式均为连续扫描方式，其相应的仪器称为连续波（continuous wave）核磁共振谱仪。一般的连续波核磁共振谱仪均可分别用这两种方式作图。

磁感强度的建立系采用电磁铁或永久磁铁。因此，核磁共振谱仪可分为电磁铁型谱仪和永久磁铁型谱仪。

随着脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪的兴起，连续波谱仪已被其取代。

1.2 化学位移

1950年W.G.Proctor和当时旅美学者虞福春研究硝酸铵的^{14}N核磁共振时，发现硝酸铵的共振谱线为两条。显然，这两条谱线分别对应硝酸铵中的铵离子和硝酸根离子，即核磁共振信号可反映同一种原子核的不同化学环境。

1.2.1 屏蔽常数 σ

设想在某磁感强度 B_0 中，按（1-11）式，不同的原子核因有不同的磁旋比 γ，共

振频率是不同的；但对同一种同位素的原子核来说，由于核所处的化学环境不同，其共振频率亦会稍有变化。这是因为核外电子对原子核有一定的屏蔽作用，实际作用于原子核的磁感强度不是 B_0 而是 B_0 $(1-\sigma)$。σ 称为屏蔽常数（shielding constant），它反映核外电子对核的屏蔽作用的大小，也就是反映了核所处的化学环境。所以（1-11）式应写为：

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi}B_0\ (1-\sigma) \tag{1-14}$$

不同的同位素的 γ 差别很大，但任何同位素的 σ 均远远小于 1。

σ 和原子核所处化学环境有关，可用下式表示：

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_a + \sigma_s \tag{1-15}$$

σ_d 反映抗磁（diamagnetic）屏蔽的大小。以氢原子为例，氢核外的 s 电子在外加磁场的感应下产生对抗磁场，使原子核实受磁场稍有降低，故此屏蔽称为抗磁屏蔽。设想以固定电磁波频率扫描磁感强度的方式作图，横坐标由左到右表示磁感强度增强的方向。若某一种官能团的氢核 σ_d 较大，相对别的官能团的氢核而言，核外电子抵销外磁场的作用较强，此时则应进一步增加磁感强度方能使该核发生共振，因此其谱线在其它官能团谱线的右方（即在相对高磁感强度的位置）。

σ_p 反映顺磁（paramagnetic）屏蔽的大小。分子中其它原子的存在（或所讨论的原子周围化学键的存在），使所讨论的原子核的核外电子运动受阻，即电子云呈非球形。这种非球形对称的电子云所产生的磁场和抗磁效应的方向相反（即加强了外加磁场），故称为顺磁屏蔽。因 s 电子是球形对称的，所以它对顺磁屏蔽项无贡献，而 p、d 电子则对顺磁屏蔽有贡献。

顺磁屏蔽也可以从另一角度来讨论。当用一个外加磁场时，样品体系出现了新的能量项。在无磁场时计算的电子波函数，此时不再是哈密顿本征函数。新的电子波函数可由无磁场时的本征函数线性组合而成，即可以考虑为激发态的电子波函数混入了基态电子波函数[2]。理论计算指出，激发态的能级越低，σ_p 的绝对值越大。

σ_a 表示相邻基团磁各向异性（anisotropic）的影响。

σ_s 表示溶剂、介质的影响。

对所有的同位素，σ_d、σ_p 的作用大于 σ_a 和 σ_s。

对于 ^1H，只有 σ_d，但对 ^1H 以外的所有同位素，σ_p 比 σ_d 重要得多。

1.2.2 化学位移 δ

如上所述，某种同位素原子核因处于不同的化学环境（不同的官能团），核磁共振谱线位置是不同的。前面已讲过，核磁谱图的横坐标从左至右的方向表示（当固定照射频率时）磁感强度增强的方向。此方向也可以认为是（当固定磁感强度时）频率减小的方向。这是因为从连续波核磁仪的角度来看，若将磁感强度增至右端而固定下来，对其左面的峰来说，磁场是偏高一些的，为发生共振，根据（1-11）式，照射频率需适当增加方可。所以从这种方式考虑，谱图从右到左表示（固定磁感强度时）照射频率逐渐增加的方向。至今的核磁共振专著，一直沿用这种概念。

核所处的化学环境不同，即 σ 不同，出峰位置也就不同。因 σ 总是远远小于 1 的，

所以峰的位置不便精确测定。故在实验中采用某一标准物质作为基准，以基准物质的谱峰位置作为核磁谱图的坐标原点。不同官能团的原子核谱峰位置相对于原点的距离，反映了它们所处的化学环境，故称为化学位移（chemical shift）δ。δ 按下式计算：

$$\delta = \frac{\nu_{样品} - \nu_{标准}}{\nu_{标准}} \times 10^6 \tag{1-16}$$

δ 所表示的是距原点的相对距离。其单位是 ppm（百万分之一），是无量纲单位。

同理，δ 亦可表示为：

$$\delta = \frac{B_{标准} - B_{样品}}{B_{标准}} \times 10^6 \tag{1-17}$$

当固定磁场、扫描频率时，采用（1-16）式计算 δ。$\nu_{样品}$ 表示被测样品的共振频率，$\nu_{标准}$ 表示标准物的共振频率；当固定频率、扫描磁场时，采用（1-17）式计算 δ，$B_{样品}$ 为被测样品共振时的磁感强度，$B_{标准}$ 为标准物共振时的磁感强度。

由于（1-16）式右端分子相对分母小几个数量级，$\nu_{标准}$ 也十分接近仪器的公称频率 ν_0，故（1-16）式可写为：

$$\delta = \frac{\nu_{样品} - \nu_{标准}}{\nu_0} \tag{1-18}$$

四甲基硅烷 TMS（tetramethylsilane）最常用作测量化学位移的基准。这是因为：TMS 只有一个峰（四个甲基对称分布）；甲基氢核的核外电子及甲基碳核的核外电子的屏蔽作用都很强，无论氢谱或碳谱，一般化合物的峰大都出现在 TMS 峰的左边，按“左正右负”的规定，一般化合物的各个基团的 δ 均为正值；TMS 沸点仅 27℃，很易于从样品中除去，便于样品回收；TMS 与样品之间不会发生分子缔合。在氢谱、碳谱中都规定 $\delta_{TMS} = 0$。

需要强调的是核外电子感应磁场与外加磁场的强度成正比，（1-14）式也反映了这点。δ 是一个相对值，它与所应用的磁感强度无关。用不同磁感强度的仪器（也就是用不同电磁波频率的仪器）所测定的 δ 数值均相同。

不同的同位素因 σ 变化幅度不等，δ 变化的幅度也不同，如 ^{1}H 的 δ 小于 20ppm，^{13}C 的 δ 可达 600ppm，^{195}Pt 的 δ 可达 13 000ppm。

1.3 自旋-自旋耦合

在 Proctor 等人发现了硝酸铵氮谱谱线的多重性之后，Gutowsky 等人在 1951 年报道了另一种峰的多重性现象。他们发现 $POCl_2F$ 溶液的 ^{19}F 谱图存在着两条谱线，而分子中只有一个 F 原子，显然这两条谱线是不能用化学位移来解释的，由此发现了自旋-自旋耦合（spin-spin coupling）。

1.3.1 自旋-自旋耦合引起峰的分裂（裂分）

$POCl_2F$ 溶液中，^{19}F 有两条谱线乃是分子中的 ^{31}P 与其作用的结果。^{31}P 的自旋量子数 I 为 $\frac{1}{2}$，在外磁场中有两种取向，一种和外磁场方向大体平行，一种和外磁场方向

大体反平行。由于^{19}F核与^{31}P核之间存在着耦合作用，^{19}F核实际所受磁感强度在（1-14）式的基础上应再作进一步的修正。当^{31}P核磁矩大体和外磁场平行时，^{19}F实际所受磁感强度略有增强，当^{31}P核磁矩大体和外磁场反平行时，^{19}F核实际所受磁感强度略有减弱。因此在按（1-14）式所计算出的位置上并无共振谱线，而是分别在此位置左、右距离相等处各有一条谱线。若推广到一般情况，与所讨论的核相耦合的核有 n 个（其耦合作用均相同），这些核的磁矩均有 $2I+1$（I 为自旋量子数）个取向，则这 n 个核共有 $2nI+1$ 种“分布”情况，因此使所研究的核的谱线分裂为 $2nI+1$ 条。核磁共振最常研究的核，如^1H、^{13}C、^{19}F、^{31}P等，I 都为1/2，自旋-自旋耦合产生的谱线分裂数为 $2nI+1=n+1$，这称为 $n+1$ 规律。

为阐明上述现象，设想分子中有结构单元 $-\underset{H^*}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-\underset{H}{\underset{|}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}}-H$，我们所讨论的为注 * 号的氢原子。由于甲基可以自由旋转，甲基中任何一个氢原子和 H^* 的耦合作用相同。甲基中的每一个氢有两种取向（$I=1/2$，$2I+1=2$）。粗略讲，这两种取向的几率是相等的。三个氢就有八种可能的取向（$2^3=8$），这八种可能的取向的任何一种出现几率都为 $\frac{1}{8}$。现把甲基上三个氢标号为 H_1、H_2、H_3。其核磁矩大体和外磁场方向相同者标为“+”，它对 H^* 产生附加磁感强度 $+B'$。反之，甲基氢的核磁矩大体和外磁场方向相反者标为“−”，它对 H^* 产生附加磁感强度为 $-B'$。考虑甲基上三个氢的总效果，这八种取向可归纳为表1.2中四种“分布”情况。

表 1.2　甲基三个氢对邻碳氢产生的附加磁场

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
	H_1 H_2 H_3	H_1 H_2 H_3	H_1 H_2 H_3	H_1 H_2 H_3
甲基中三个氢原子取向	+ + +	+ + − + − + − + +	+ − − − + − − − +	− − −
甲基产生的总附加磁感强度	$3B'$	B'	$-B'$	$-3B'$
出现几率	1/8	3/8	3/8	1/8

在表1.2中，将 + + −，+ − + 和 − + + 列在一起，因它们的三个氢产生的总附加磁感强度都为 $+B'$；+ − −，− + −，− − + 与上类似，它们产生的总附加磁感强度都为 $-B'$。

由上述可知，H^* 应呈图1.4所示峰形。

图中0为 H^* 按（1-14）式计算的共振位置，即无自旋耦合时的共振位置。由于相邻甲基的存在，该处已不复存在共振谱线，该谱线分裂成了四条谱线。左端的谱线对应于 CH^* 与“+ + +”甲基相连的分子，这样的分子占总分子数的1/8。由于甲基三个氢产生的附加磁感强度为 $+3B'$，因此在固定电磁波频率从低到高增强磁感强度扫描时，

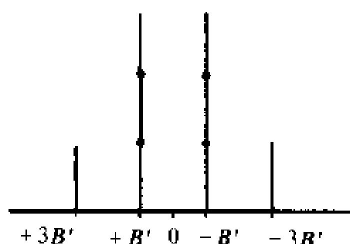


图 1.4 受甲基耦合作用产生的峰分裂

左端的谱线首先出峰，其余谱线均可按此理分析。

另外，从上图还应注意到下列情况：

1）谱线共四条，这即是"$n+1$"规律。n 表示产生耦合的原子核（其自旋量子数 I 为 1/2）的数目。现产生耦合的基团为甲基，n 为 3。

2）每相邻两条谱线间距离都是相等的。

3）谱线间强度的相对比为 1∶3∶3∶1，为 $(a+b)^3$ 展开式的各项系数。就一般情况而论，若产生耦合的原子核数为 n，则耦合分裂的谱线间强度的相对比用 $(a+b)^n$ 展开式各项系数值来描述：

n	二项式展开系数	峰　形
0	1	单　峰
1	1　1	二重峰
2	1　2　1	三重峰
3	1　3　3　1	四重峰
4	1　4　6　4　1	五重峰
5	1　5　10　10　5　1	六重峰
6	1　6　15　20　15　6　1	七重峰

1.3.2 能级图

在讨论各种自旋体系时，能级图是一种很有效的工具。

现以讨论两个核组成的 AX 体系为例。关于自旋体系的划分及命名，在 2.3 中将作详细讨论。现 A 及 X 分别代表相互耦合的两个核。

设这两个核的自旋量子数均为 1/2，即其在 $\boldsymbol{B}_0$ 中有两种取向。当 m = 1/2 时，以 α 表示，按（1-7）式原子核处于低能态；当 m = −1/2 时，以 β 表示，原子核处于高能态（这是相对于 $\boldsymbol{B}_0$ 沿 +z 轴方向而言，参阅 2.7.2）。所以 A 及 X 两个核组成的体系就存在四个能级。它们是：A（α）X（α）、A（β）X（α）、A（α）X（β）、A（β）X（β）。为简化书写，我们可将上述四能级依次写为：αα、βα、αβ、ββ。我们约定第一个希腊字母属于 A，第二个希腊字母属于 X。

1）A 与 X 无耦合作用时的能级图

当 A 与 X 无耦合作用时，可以画出其能级图，由图 1.5 所示。

图 1.5 中，能级从低到高表示能量增加的方向。四个能级分别标以 1、2、3、4。从能级 1 到 2，反映 A 核由 α 变为 β 态（X 核则始终保持 α 态），因此产生了 A 谱线。从能级 3 到 4 与之类似：A 核由 α 变为 β 态，但 X 核始终保持 β 态。此跃迁仍产生 A 的谱线。从能级 1 到 3 或从 2 到 4 则表示在 A 核自旋保持不变下 X 核发生的跃迁，它们分别产生 X 的谱线。

为更清楚地表示能级图，习惯上采用图 1.5（b）的方式。

从图 1.5 可知，两条 A 线对应的能级差相同，因此两条 A 线完全重合，在核磁谱上只见一条 A 线。同理，在核磁谱上也仅见一条 X 线。

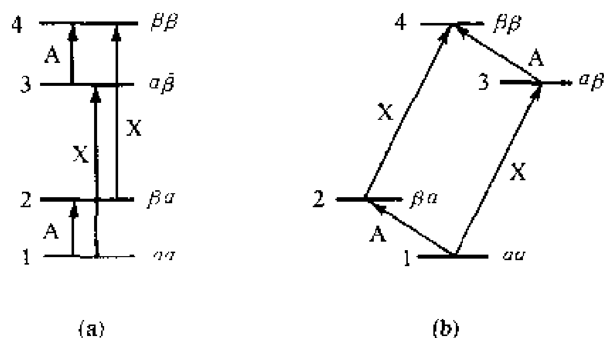


图 1.5　无耦合作用时 AX 体系能级图

2）A 与 X 有相互耦合作用时的能级图

当 A 与 X 有相互耦合作用时，其能级图会发生一定的变化。前面我们已分析了耦合的核产生一附加磁场，它使所讨论的核的谱线发生分裂。现在我们可以从另一角度来讨论。核磁矩和外加磁场有相互作用能，两个核磁矩之间也有相互作用能。设当 A 核与 X 核二者取向相同时，较无耦合时能量增加。此时能级相应于无耦合时增加的数值以 $J/4$ 表示。而两个核磁矩取向相反时的能级较无耦合时相应降低一数值，以 $-J/4$ 表示。因此，我们在图 1.5 的基础上重画能级图。原能级以虚线表示，相互耦合后的能级以实线表示。原能级 1、2、3、4 相应变为 1′、2′、3′、4′。1′较 1、4′较 4 升高 $J/4$。2′较 2、3′较 3 降低 $J/4$。其变化情况如图 1.6 所示。

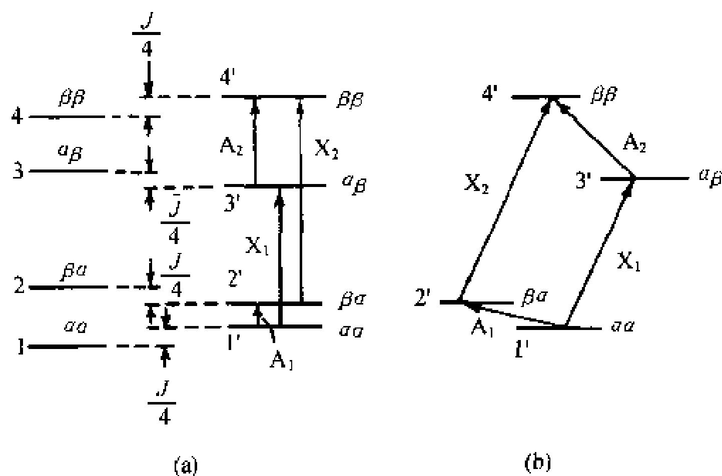


图 1.6　存在相互耦合时 AX 体系能级图

从图 1.6 可以看出：

$$E_{2'}-E_{1'}=(E_2-J/4)-(E_1+J/4)=(E_2-E_1)-J/2 \tag{1-19}$$

$$E_{4'}-E_{3'}=(E_4+J/4)-(E_3-J/4)=(E_4-E_3)+J/2 \tag{1-20}$$

$$E_{3'}-E_{1'}=(E_3-J/4)-(E_1+J/4)=(E_3-E_1)-J/2 \tag{1-21}$$

$$E_{4'}-E_{2'}=(E_4+J/4)-(E_2-J/4)=(E_4-E_2)+J/2 \tag{1-22}$$

设无耦合时 A 核的跃迁频率为 ν_A，它相应于 E_2-E_1 或 E_4-E_3。设无耦合时 X 核的跃

迁频率为 ν_X，它相应 E_3-E_1 或 E_4-E_2。现 *A* 与 *X* 存在相互耦合，ν_A 已不复存在，而是代之以：

$$\nu_{A_1}=\nu_A-J/2 \tag{1-23}$$

$$\nu_{A_2}=\nu_A+J/2 \tag{1-24}$$

同理，ν_X 也代之以：

$$\nu_{X_1}=\nu_X-J/2 \tag{1-25}$$

$$\nu_{X_2}=\nu_X+J/2 \tag{1-26}$$

所以，*AX* 体系核磁共振谱线如图 1.7 所示。

从图 1.7 可见：

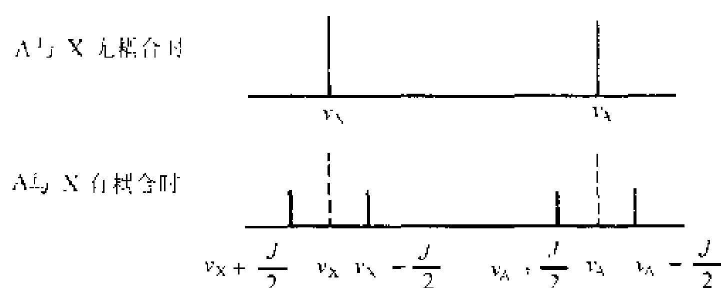


图 1.7 *AX* 体系的核磁共振谱图

1）无耦合时的一条谱线在有耦合时分裂为两条谱线，后者相对前者位置左右对称，距离为 $\pm J/2$。

2）有耦合时引起的谱线分裂间距，对 *A* 核及 *X* 核来讲都为 J。

3）有耦合时形成的两条分裂谱线强度相等，二者之和等于原谱线强度。

1.3.3 耦合常数 *J*

当自旋体系存在自旋-自旋耦合时，核磁共振谱线发生分裂。由分裂所产生的裂距反映了相互耦合作用的强弱，称为耦合常数（*coupling constant*）J。J 以赫兹 *Hz*（周/秒）为单位。从能级图更易理解到耦合常数 J 反映了核磁矩之间相互作用能的大小。

耦合常数 J 反映的是两个核之间作用的强弱，故其数值与仪器的工作频率无关。耦合常数的大小和两个核在分子中相隔化学键的数目密切相关，故在 J 的左上方标以两核相距的化学键数目。如 $^{13}C—^{1}H$ 之间的耦合标为 ^{1}J。而 $^{1}H—^{12}C—^{12}C—^{1}H$ 中两个 ^{1}H 之间的耦合常数标为 ^{3}J。耦合常数随化学键数目的增加而迅速下降，因自旋耦合是通过成键电子传递的。两个氢核相距四根键以上即难以存在耦合作用，若此时 $J\neq0$，则称为远程耦合或长程耦合（*long-range spin-spin coupling*）。碳谱中 ^{2}J 以上即称为长程耦合。

谱线分裂的裂距反映耦合常数 J 的大小，确切地说是反映 J 的绝对值。然而 J 是有正负号的，有耦合作用的两核，若它们取向相同时能量较高，或它们取向相反时能量较

低，这相应于 J>0（如图 1.6 所示），反之则为 J<0。

1.4 宏观磁化强度矢量

1.4.1 宏观磁化强度矢量

在 1.1 中我们已讨论了自旋量子数 I 不为零的原子核具有核磁矩。它们在一定条件下可以发生核磁共振。核磁共振是大量原子核的行为，因此可以从宏观的角度来讨论。

设样品的单位体积中有 N 个原子核，当置样品于静磁场中时，各个原子核的磁矩 $\boldsymbol{\mu}_i$ 会围绕 $\boldsymbol{B}_0$ 进动。进动将沿着以 $\boldsymbol{B}_0$ 为轴的几个圆锥面，圆锥面的数目决定于自旋量子数 I 的数值。若该核自旋量子数 I 为 1/2，将有两个进动圆锥面。从统计规律讲，$\boldsymbol{\mu}_i$ 在两个圆锥面上的分布是均匀的，但在这两个圆锥面上进动的核磁矩数目略有差别。沿着 $\boldsymbol{B}_0$ 方向的圆锥面进动的核磁矩数目稍多些，因为粒子按能级的分布可用波尔兹曼定律来描述：

$$N_i \propto e^{-\frac{E_i}{kT}} \tag{1-27}$$

式中 N_i 为第 i 个能级的核数；

E_i 为第 i 个能级的能量；

k 为波尔兹曼常数；

T 为绝对温度；

e 为自然对数底数。

核磁共振的能级差是极小的，因此两个能级的粒子数非常接近，但低能级的粒子（其核磁矩沿着 $\boldsymbol{B}_0$ 方向的圆锥面进动）相对高能级稍微多一些。沿 $\boldsymbol{B}_0$ 方向的圆锥面进动的核磁矩有一合成磁矩 $\boldsymbol{M}_+$，沿 $-\boldsymbol{B}_0$ 方向的圆锥面进动的核磁矩则有合成磁矩 $\boldsymbol{M}_-$。这些可用图 1.8 作定性描述。由于沿 $+\boldsymbol{B}_0$ 方向的圆锥面进动的核磁矩比沿 $-\boldsymbol{B}_0$ 方向的圆锥面进动的核磁矩稍多，所以，考虑原子核在两个圆锥面上进动的总效果，是一定数量的核磁矩（在两个圆锥面上进动的核磁矩之差）沿着 $+\boldsymbol{B}_0$ 方向的圆锥面进动。现定义，宏观磁化强度矢量（macroscopic magnetization vector）$\boldsymbol{M}$ 为单位体积内 N 个原子核磁矩 $\boldsymbol{\mu}_i$ 的矢量和：

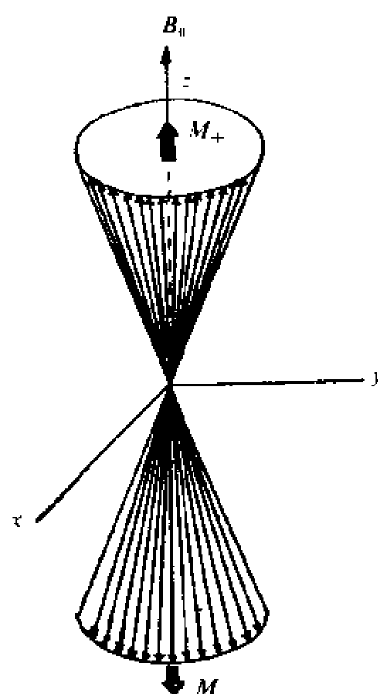


图 1.8 自旋量子数 I 为 1/2 的原子核在静磁场中沿两个圆锥面进动

$$\boldsymbol{M} = \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{\mu}_i \tag{1-28}$$

式中 $\boldsymbol{M}$ 可分解为两个分量：沿 $\boldsymbol{B}_0$ 方向分量 $\boldsymbol{M}_{/\!/}$

$$\boldsymbol{M}_{/\!/} = \boldsymbol{M}_z = \boldsymbol{M}_+ - \boldsymbol{M}_- \tag{1-29}$$

和垂直于 $\boldsymbol{B}_0$ 方向分量 $\boldsymbol{M}_\perp$。在只有 $\boldsymbol{B}_0$ 存在时，$\boldsymbol{M}_\perp = 0$。

1.4.2 旋转坐标系

从1.1已知一个线偏振交变磁场可分解为两个旋转方向相反的圆偏振磁场。而其中旋转方向和核磁矩进动方向相同的旋转磁场可导致核的跃迁。现在讨论该圆偏振磁场对宏观磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}$ 的作用。为便于讨论，我们采用一旋转坐标系（rotating frame）$x'y'z'$。实验室坐标系则为 xyz。旋转坐标系的 z' 与实验室坐标系的 z 重合，但 $x'y'$ 绕 z 轴旋转，其旋转角速度为圆偏振磁场的旋转角速度。在此旋转坐标系中，圆偏振磁场成为一固定磁场，以 $\boldsymbol{B}_1$ 表示。设它沿 x' 方向。在 z' 方向（也就是实验室坐标的 z 方向）则有 $\boldsymbol{B}_0$。可以证明[G1]，在 z' 方向还存在着另一矢量 $\frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}$，$\boldsymbol{\omega}$ 为旋转坐标系的角速度矢量，γ 为磁旋比。这一项的产生是因坐标系旋转而引起。由于 $\frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}$ 具有磁场的量纲，因此被称为"虚设场"。所以 $\boldsymbol{M}$ 在旋转坐标系中所受的总作用是三磁场的矢量和，其和称为有效磁场，以 $\boldsymbol{B}_{\text{eff}}$ 表示。即：

$$\boldsymbol{B}_{\text{eff}} = \boldsymbol{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} + \boldsymbol{B}_1 \tag{1-30}$$

当发生核磁共振时，按（1-12）式，

$$\omega = \gamma B_0$$

$$\frac{\omega}{\gamma} = B_0$$

但因 $\frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma}$ 和 $\boldsymbol{B}_0$ 的方向相反，所以在共振时：

$$\boldsymbol{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} = 0 \tag{1-31}$$

将（1-31）式代入（1-30）式，有

$$\boldsymbol{B}_{\text{eff}} = \boldsymbol{B}_1 \tag{1-32}$$

（1-32）式表明，在发生共振现象时，宏观磁化强度矢量仅被 $\boldsymbol{B}_1$ 作用，$\boldsymbol{M}$ 绕 x'（$\boldsymbol{B}_1$ 作用在 x' 方向）朝着 y' 方向转动。$\boldsymbol{M}$ 离开 $\boldsymbol{B}_0$ 方向，按式（1-6），$\boldsymbol{M}$ 能量增加，它从 $\boldsymbol{B}_1$（圆偏振磁场，射频电磁波）吸收了能量。

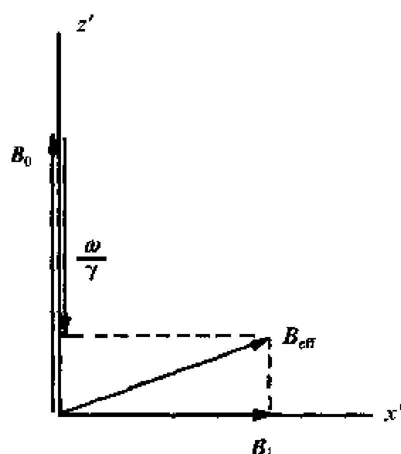


图1.9 旋转坐标系中的有效磁场

从检测的角度来看，当 $\boldsymbol{M}$ 沿 z' 方向时，它在 y' 轴上无分量，无检出信号。当 $\boldsymbol{M}$ 转向 y' 轴时，在 y' 轴上产生分量，从实验室坐标来看，此分量在不断旋转，它切割检出线圈，因而有信号产生。

若不是处于共振条件，$\boldsymbol{M}$ 仍绕有效磁场转动，但此时 $\boldsymbol{B}_{\text{eff}} \neq \boldsymbol{B}_1$，即 $\boldsymbol{M}$ 不绕 x' 轴转动。

可将（1-30）式改写为：

$$\boldsymbol{B}_{\text{eff}} = \boldsymbol{B}_0 + \frac{\boldsymbol{\omega}}{\gamma} + \boldsymbol{B}_1$$

$$= \left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)\boldsymbol{k} + B_1\boldsymbol{i} \tag{1-33}$$

式中　$\boldsymbol{k}$、$\boldsymbol{i}$ 分别为旋转坐标系 z'、x' 轴上的单位矢量。上式再代入（1-12）式并把共振时的圆频率加注脚标“0”，可得：

$$\boldsymbol{B}_{\mathrm{eff}} = \left(\frac{\omega_0}{\gamma} - \frac{\omega}{\gamma}\right)\boldsymbol{k} + B_1\boldsymbol{i} \tag{1-34}$$

式中　ω_0 为核的共振圆频率；

ω 为旋转坐标系旋转的圆频率。

1.5　弛 豫 过 程

1.5.1　什么是弛豫过程

所有的吸收光谱、波谱都具有其共性。当电磁波量子的能量 $h\nu$ 等于样品分子的某种能级差 ΔE 时，样品可以吸收电磁波量子（因而电磁波强度减弱），从低能级跃迁到高能级。同样在此频率的电磁波的作用下，样品分子也能从高能级回到低能级，放出该频率的电磁波量子。以上两过程是方向相反的。由于波尔兹曼分布，低能级粒子数多于高能级粒子数，而发生两种过程的几率是相同的，因此能观察到净的吸收。但若要保持电磁波量子的吸收，必须低能级粒子数始终多于高能级粒子数（能级上的粒子数又称布居数）。

高能级粒子可以通过自发辐射回到低能级，但自发辐射的几率和两个能级能量之差 ΔE 成正比。一般的吸收光谱，自发辐射已相当有效，能保持低能级粒子数始终大于高能级粒子数。但在核磁共振波谱中，ΔE 非常小，自发辐射的几率实际为零。因此若要能在一定时间间隔内持续检测到核磁共振信号，必须有某种过程存在，它使高能级的原子核能够回到低能级，以保持低能级布居数始终略大于高能级布居数。这个过程就是弛豫（relaxation）过程。

若无有效的弛豫过程，高、低能级的布居数很快达到相等，此时不能再有核磁共振吸收信号，这种现象叫做饱和（saturation）。

需要强调的是，两能级布居数之差是很小的，按（1-27）式计算，对 ^{1}H 来说，若外加磁场为 1.4092tesla（相当于 60 兆周射频仪器所用磁感强度），温度为 300K 时，低、高两能级氢核数目之比仅为 1.0000099。因此，在核磁共振中，若无有效的弛豫过程，饱和现象是容易发生的。

1.5.2　纵向弛豫和横向弛豫

采用宏观磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}$ 可以更好地讨论弛豫过程。当满足共振条件时，$\boldsymbol{M}$ 或相应的进动圆锥向 y' 轴倾倒。它的两个分量的变化是：$M_{/\!/}$ 从 M_0（$\boldsymbol{M}$ 倾倒前的数值）下降到某一数值；$M_{\perp}$ 从零上升到某一个数值。从 $\boldsymbol{M}$ 偏离 z' 轴之时起，弛豫使 $\boldsymbol{M}$ 朝着恢复到初始（平衡）状态（$M_{/\!/}=M_0$，$M_{\perp}=0$）而变化。使 $M_{/\!/}$ 朝着 M_0 恢复和使 $M_{\perp}$ 朝着零恢复有着不同的机制和物理含义（虽然二者之间也有一定的联系），它们分别被称为纵向弛豫（longitudinal relaxation）和横向弛豫（transverse relaxation）（因 z' 轴为纵向，$x'y'$ 平面为横向）。

纵向弛豫是 $\boldsymbol{M}$ 的纵向分量 $M_{/\!/}$ 的弛豫。在 $\boldsymbol{M}$ 倾倒前（共振前）

$$M_{z'} = M_0 = M_{\alpha} - M_{\beta} \tag{1-35}$$

所以 $M_{z'}$ 涉及的是能级间的布居数之差。共振前，低能级布居数高于高能级布居数。$\boldsymbol{M}$ 倾倒后，$M_{z'}$ 减小，能级间布居数之差减小。从能量的角度看，此过程是体系吸收了环境的能量。纵向弛豫则使 $M_{z'}$ 朝着 M_0 恢复，使能级间布居数之差逐步恢复到共振前的数值，体系往环境释放能量。纵向弛豫反映了体系和环境之间的能量交换，因此也称作自旋-晶格弛豫（spin-lattice relaxation）。此处“晶格”意指“环境”，并非指晶格点阵（因样品为溶液）。

横向弛豫是 $\boldsymbol{M}$ 的横向分量 $M_{\perp}$ 的弛豫。在 $\boldsymbol{M}$ 倾倒前（共振前），进动圆锥面上核磁矩的分布是均匀的，这相当于各核磁矩围绕 $\boldsymbol{B}_0$ 的进动相位是非相干的。它们在 $x'y'$ 面上的投影均匀分布，因此使合成的垂直分量 $M_{\perp}$ 为零。共振时，$\boldsymbol{M}$ 偏离 z' 轴，产生了 y' 轴上的分量或考虑为进动圆锥向 y' 轴倾倒。进动圆锥面上核磁矩在 $x'y'$ 平面上投影的分布不再是均匀分布的，而是以 y' 轴为中心散开一个角度，即进动圆锥面上核磁矩在 $x'y'$ 平面的投影有了一定的相关性。横向弛豫使核磁矩在 $x'y'$ 平面上的投影趋于均匀分布，即为使它们分散开来。也就是说，横向弛豫使核磁矩在 $x'y'$ 平面上的旋转圆频率分散开，这是一个熵的效应。

样品所在空间磁场的不均匀性使不同部分的原子核受到的磁感强度不同，从而使其进动圆频率不同，因此磁场的不均匀性也造成旋转圆频率的分散，即对横向弛豫有贡献。

横向弛豫反映核磁矩之间的相互作用，此作用使核磁矩在 $x'y'$ 平面上的投影绕原点均匀散开，因此横向弛豫又叫做自旋-自旋弛豫。

类似于化学反应动力学中的一级反应，纵向弛豫、横向弛豫过程的快慢分别用 $\frac{1}{T_1}$、$\frac{1}{T_2}$ 来描述。T_1 叫纵向弛豫时间，T_2 叫横向弛豫时间，它们有时间的量纲。存在下列二式：

$$\frac{\mathrm{d}M_{z'}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \tag{1-36}$$

$$\frac{\mathrm{d}M_{\perp}}{\mathrm{d}t} = -\frac{M_{\perp} - 0}{T_2} = -\frac{M_{\perp}}{T_2} \tag{1-37}$$

式中　M_0 为 $M_{z'}$ 在起始（平衡）状态时的数值；

　　0 为 $M_{\perp}$ 在起始（平衡）状态时的数值。

式中的负号反映弛豫过程是共振时磁化矢量变化的逆过程。

当 $\boldsymbol{M}$ 从 z 轴向 y' 轴倾倒时，同时有 $M_{z'}$ 的减小和 $M_{\perp}$ 的产生。当 $\boldsymbol{B}_1$ 作用停止后，$M_{z'}$ 和 $M_{\perp}$ 的恢复过程各自有其时间常数（即以不同的速度恢复到平衡状态），分别以 (1-36)、(1-37) 二式表示；从图 1.10 可以知道，恢复到共振前的平衡状态的最后一刹那是 $M_{z'} \to M_0$，因此，$T_1 \geqslant T_2$。

宏观磁化矢量 $\boldsymbol{M}$ 被射频脉冲倾倒后，纵向弛豫过程和横向弛豫过程如图 1.10 所示。

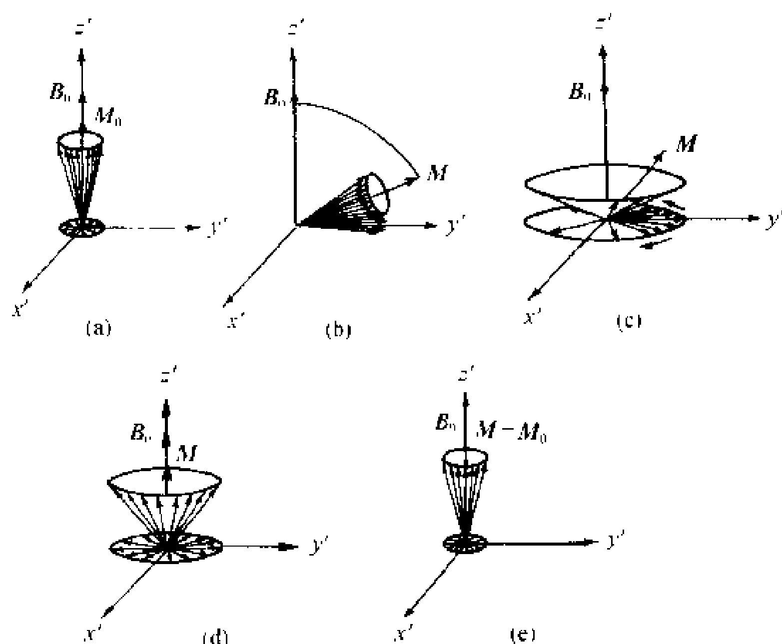


图 1.10　宏观磁化矢量 **M** 被射频脉冲倾倒后的弛豫过程
(a) 平衡状态；(b) $\boldsymbol{B}_1$ 使 **M** 偏离平衡位置；(c) 停止 $\boldsymbol{B}_1$ 作用之后，弛豫过程即开始，经一时间间隔，已有明显的横向弛豫；(d) 到某一时刻，横向弛豫过程结束，纵向弛豫过程还在进行；(e) 纵向弛豫过程也结束，**M** 回复到平衡状态。

1.5.3　核磁共振谱线宽度

谱线具有一定宽度起因于测不准原理（uncertainty principle）：

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h \tag{1-38}$$

式中 Δt 是粒子停留在某一能级上的时间．在核磁共振现象中，核磁矩在某能级停留的时间决定于自旋-自旋的相互作用，而这个作用的时间常数是 T_2，所以：

$$\Delta E \cdot T_2 \approx h \tag{1-39}$$

而 $\Delta E = h\Delta\nu$，因而

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{T_2} \tag{1-40}$$

按（1-40）式计算的谱线宽度叫自然线宽。实际谱线宽度远宽于自然线宽，这是因为磁场的不均匀性也对横向弛豫有贡献，因此产生表观横向弛豫时间 $T_2{'}$，$T_2{'} < T_2$。（1-40）式变成：

$$\Delta\nu \approx \frac{1}{T_2{'}} \tag{1-41}$$

所以，谱线实际宽度相对自然线宽大为增加

1.6 脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪

1.6.1 连续波谱仪的缺点

由前述化学位移和耦合常数的概念，我们知道对某种同位素来说，由于其所处基团不同以及原子核之间相互耦合作用的存在，因此对应某一化合物有一核磁共振谱图。当使用连续波仪器时（无论是扫场方式还是扫频方式），是连续变化一个参数使不同基团的核依次满足共振条件而画出谱线来的。在任一瞬间最多只有一种原子核处于共振状态，其它的原子核都处于“等待”状态。为记录无畸变的核磁谱，扫描速度必须很慢（如常用250秒记录一张氢谱），以使核自旋体系在整个扫描期间与周围介质保持平衡。

当样品量小时，为记录到足够强的信号，必须采用累加的方法。信号 S 的强度和累加次数 n 成正比；但噪音 N 也随累加而增加，其强度和 $\sqrt{n}$ 成正比；所以信噪比 S/N 和 $\sqrt{n}$ 成正比。如需把 S/N 提高到10倍就需要累加100次，即需25000s。如 S/N 需进一步提高，所需时间更长，这不仅造成时间的消耗，而且谱仪也难于保证信号长期不漂移。

为克服上述缺点，必须采用新型仪器——脉冲、傅里叶变换核磁共振（Pulse and Fourier Transform NMR）波谱仪，使所有的原子核同时都共振，从而能在很短的时间间隔内完成一张核磁共振谱图的记录。

1.6.2 强而短的射频脉冲的采用

在旋转坐标系中，（1-34）式表达了原子核所受的有效磁场，即：

$$\boldsymbol{B}_{\text{eff}}=\left(\frac{\omega_0}{\gamma}-\frac{\omega}{\gamma}\right)\boldsymbol{k}+B_1\boldsymbol{i}$$

$$\therefore\quad \boldsymbol{B}_{\text{eff}}=\left[\left(\frac{\omega_0}{\gamma}-\frac{\omega}{\gamma}\right)^2+B_1^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=\frac{1}{\gamma}\left[(\omega_0-\omega)^2+(\gamma B_1)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{1-42}$$

式中 ω_0 为该核的共振频率；

ω 为旋转坐标系的旋转圆频率；

B_1 为圆偏振磁感强度。

对于一个化合物来说，不同官能团中的核有不同的化学位移，即在不同位置出峰，因此其谱图会占据相当的宽度（自旋耦合引起峰的分裂，也使谱线在一定范围内分开，因此对自旋耦合的讨论可并入对化学位移的讨论之中；而且需看到，自旋耦合引起的谱线的分开较化合物中不同官能团化学位移的变化范围是小的）。

对每一种共振频率的原子核来说都有其相应的（1-42）式，可以写出通式：

$$B_{\text{eff}_i}=\frac{1}{\gamma}\left[(\omega_{0_i}-\omega)^2+(\gamma B_1)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{1-43}$$

式中 B_{eff_i} 为第 i 种核所受的有效磁场；

ω_{0_i} 为第 i 种核的共振圆频率；

ω 为旋转坐标系旋转的角速度。

设该化合物的核磁谱图共振频率的分布为 ΔF（以赫兹计），如果 B_1 足够强，使

$$\gamma B_1 \gg 2\pi\Delta F \tag{1-44}$$

则（1-43）式中方括号内第一项远远小于第二项，因而可略去，此时有：

$$B_{\mathrm{eff}_i} \approx B_1 \tag{1-45}$$

（1-45）式说明当 B_1 足够强时，不同共振频率的核所受到的有效磁场都是近似相等的，都近似于 B_1。也就是说，它们的宏观磁化强度矢量 $\boldsymbol{M}_i$ 都绕着 x' 轴（B_1 作用在 x' 轴方向）转动。这也就是说，虽然它们的共振频率有一定的差异，但却同时都发生了共振。

为满足（1-45）式，B_1 必须很强（连续波仪器中 B_1 是 10 毫高斯数量级，而现在是几到几十高斯数量级）。在应用强 B_1 的同时，B_1 的作用时间也应该很短。下面加以说明：

类似于（1-13）式，在旋转坐标系中 $\boldsymbol{M}$ 绕 x' 轴转动可用下式描述：

$$\Omega = \gamma B_1 \tag{1-46}$$

式中 Ω 为 $\boldsymbol{M}$ 绕 x' 轴转动的角速度；

B_1 为圆偏振磁感强度（在旋转坐标系中 B_1 相对静止，沿 x' 轴方向）。

设 B_1 的作用时间，也就是脉冲的宽度为 t_p，则 $\boldsymbol{M}$ 在 t_p 时间间隔内转动的角度 α 为：

$$\alpha = \Omega t_p$$

将（1-46）式代入上式，得到

$$\alpha = \gamma B_1 t_p \tag{1-47}$$

设 $\alpha = 90°$，（这样的脉冲叫做 90°脉冲），此时（1-47）式成为：

$$\frac{\pi}{2} = \gamma B_1 t_p$$

$$t_p = \frac{\pi}{2\gamma B_1} \tag{1-48}$$

将（1-44）式代入（1-48）式，得

$$t_p \ll \frac{1}{4\Delta F} \tag{1-49}$$

因此，为同时激发具有一定频谱宽度的所有原子核，必须用短而强的脉冲。

需补充说明的是，当（1-44）式不能满足时，$\boldsymbol{M}$ 则不绕 $\boldsymbol{B}_1$ 旋转而是绕 $\boldsymbol{B}_{eff}$ 旋转，此时 $\boldsymbol{B}_{\mathrm{eff}}$ 不是作用在 x' 轴上而是由（1-33）式或图 1.9 的矢量图决定。

1.6.3 时畴信号和频畴谱，二者之间的傅里叶变换

从（1-43）式我们知道，射频电磁波的圆频率为 ω，虽然它不等于原子核的进动频率，但只要它的强度大，作用时间短，具有一定频谱宽度的原子核都能同时发生共振。从理论上讲，ω 可以在 ΔF 之内，也可以在 ΔF 之外。

由于时间短、强度大的射频脉冲的作用，各种共振频率的原子核的 $\boldsymbol{M}$ 都向 y' 轴倾倒。产生可检测的 $M_{\perp}$ 分量。当脉冲停止作用之后，任何一个 $M_{\perp i}$ 在 y' 轴上的投影

——检测信号 $M_{y'_i}$ 为：

$$M_{y'_i} = M_{y'_i}(0)e^{-\frac{t}{T_{2_i}}}\cos(\omega_{0_i} - \omega)t \tag{1-50}$$

式中 t 为脉冲停止作用后的时间（脉冲停止时刻 $t=0$）；

$M_{y'_i}$ 为 $M_{\perp_i}$ t 时在 y' 轴上的投影；

$M_{y'_i}(0)$ 为 $t=0$ 时的 $M_{y'_i}$；

T_{2_i} 为 i 核横向弛豫时间；

ω_{0_i} 为 i 核的共振频率；

ω 为旋转坐标系的旋转圆频率，也就是射频脉冲的圆频率。

(1-50) 式中 $e^{-\frac{t}{T_{2_i}}}$ 来自描述横向弛豫的 (1-37) 式。$\cos(\omega_{0_i} - \omega)t$ 起因于 $\omega_{0_i} \neq \omega$，因此 $M_{\perp_i}$ 相对于旋转坐标系转动。(1-50) 式所表达的信号是脉冲停止作用后 $M_{\perp}$ 的衰减信号，因此被称为自由感应衰减信号 FID（free induction decay）。因样品中有多种共振频率的核存在，各自有其 ω_{0_i} 和 T_{2_i}，因此检测的是它们 FID 的干涉图。这样的图中的变量是时间 t，为时畴（time domain）信号。

核磁谱图以频率为变量，是频畴谱（frequency domain spectrum）。FID 的干涉图其中有多种频率 ω_{0_i} 存在，人们不能识别，也就是说需要把时畴信号转换为频畴谱。这个"转换"就是计算机完成的傅里叶变换：

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t}\mathrm{d}t \tag{1-51}$$

当然也可以从频畴谱转换成时畴信号：

$$\mathrm{FID} = f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)e^{i\omega t}d\omega \tag{1-52}$$

上面二式中 i 为单位复数。

(1-51) 式较 (1-52) 式多 $\frac{1}{2\pi}$，这是因为 (1-51) 式的单位是弧度/秒，而 (1-52) 式的单位是秒。

对 (1-51) 式的傅里叶变换可作一较直观的解释。

按照复数的三角函数表达式：

$$e^{-i\omega t} = \cos\omega t - i\sin\omega t \tag{1-53}$$

(1-51) 式可改写成：

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)[\cos\omega t - i\sin\omega t]\mathrm{d}t \tag{1-54}$$

由 (1-54) 式的计算将得出傅里叶变换的实数部分和虚数部分。

在进行计算时，我们可以用 $\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\sin\omega t\,\mathrm{d}t$ 为例，因为 $\cos\omega t = \sin(\omega t + \pi/2)$，计算是相似的。

$\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\sin\omega t\,\mathrm{d}t$ 的计算可用图 1.11 说明。

当 $f(t) = \sin\omega' t \cdot e^{-t/2}$ 中的 ω' 等于 $\sin\omega t$ 中的 ω 时，且 $f(t)$ 与 $\sin\omega t$ 相位相同时，

二函数的乘积总是正值，因而其积分为某一正值。

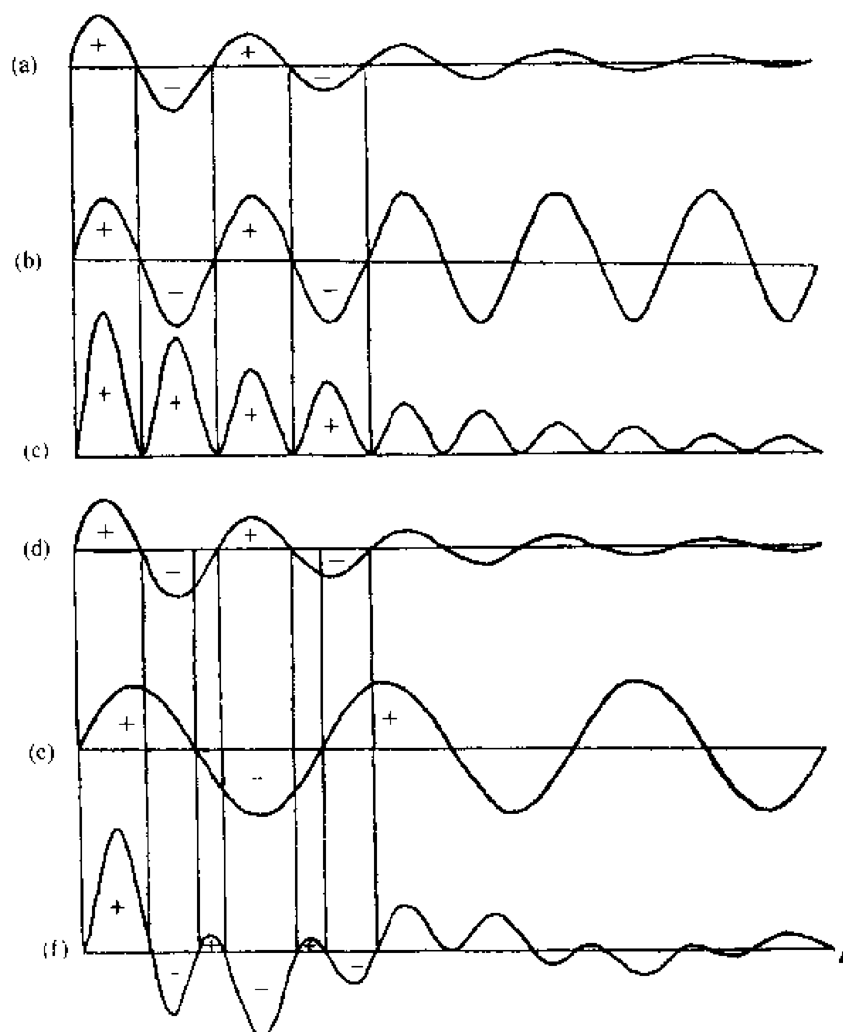


图 1.11 傅里叶变换的图像解释

(a) $f(t)=\sin\omega_1' t\cdot e^{-t/T}$；(b) $\sin\omega_1 t, \omega_1=\omega_1'$；

(c) $\sin\omega_1' t\cdot e^{-t/T}\cdot\sin\omega_1 t$；(d) $f(t)=\sin\omega_2' t\cdot e^{-t/T}$；

(e) $\sin\omega_2 t, \omega_2=\frac{3}{5}\omega_2'$；(f) $\sin\omega_2' t\cdot e^{-t/T}\cdot\sin\omega_2 t$。

反之，当 $f(t)=\sin\omega_2' t\cdot e^{-t/T}$，$\omega_2'=\frac{5}{3}\omega_2$ 时，二者的乘积有正有负，因而积分为零。

$f(t)$是若干频率的 FID 的叠加，即它包含有若干频率分量。在进行每次 FT 计算时，ω 取定值。整个 FT 计算过程 ω 的变化范围取一足够宽度。从图 1.11 可以看到，当 $\sin\omega t$ 的 ω 值等于某 FID 的 ω' 时，计算得到非零的积分值，因此，通过（1-54）式的计算，时畴信号 $f(t)$ 被变换为频畴谱 $F(\omega)$。

1.6.4 从傅里叶分解讨论脉冲-傅里叶变换核磁共振

前面我们以磁化矢量为基础讨论了脉冲-傅里叶变换核磁共振原理。它阐明了强而短的脉冲的作用，使 δ 值有一定差异的原子核能够同时满足共振条件。现在我们从另一角度，即从傅里叶分解来讨论脉冲-傅里叶变换核磁共振，这将深化对其原理的了解，并有助于理解实验的实施。

从数学考虑，一个方波分解为一系列谐波之和，这可以用图 1.12 定性地说明。

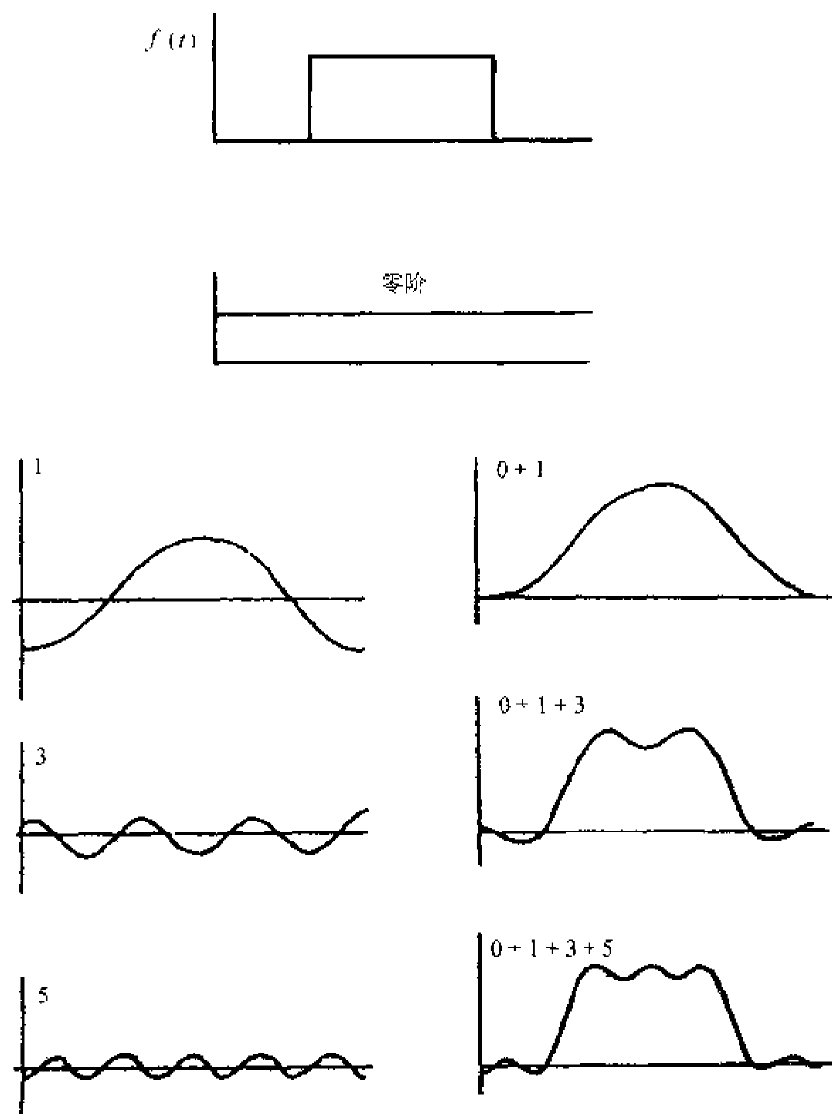


图 1.12 方波是一系列谐波之和

从图 1.12 可知，当所取的谐波的级数越高时，其和就越近似于方波。因此，若谐波的数目趋于无穷大时，其和就等于方波。从图 1.12 来说，这是一个傅里叶合成的概念。从方波出发，则是傅里叶分解的概念。我们可以想象：如果对样品施加一个矩形的电脉冲，那么在样品中实际上可以“感受”到无数个频率的作用。即共振频率不同的磁

性核在矩形电脉冲的作用之下，可以同时受到激发。

当然，这里所述的仅是原理上的说明。因为从图 1.12 可知：频率越高的高级谐波，其振幅越小，即对原子核的作用也越小。因此在核磁共振实验中，若真的只是单纯地加一个方波脉冲，那么产生的核磁共振的实际效果将是极其微弱的。

实际上，在核磁共振实验中我们采用频率为 f_0 的连续、等幅的射频波，如图 1.13 (a)所示。用一个周期为 PD，每次持续时间为 t_p，强度为 A 的方波 (b) 去调制，从数学来看，即是两函数相乘，这就得 (c)。(a)、(b) 和 (c) 的横坐标都是时间 t。

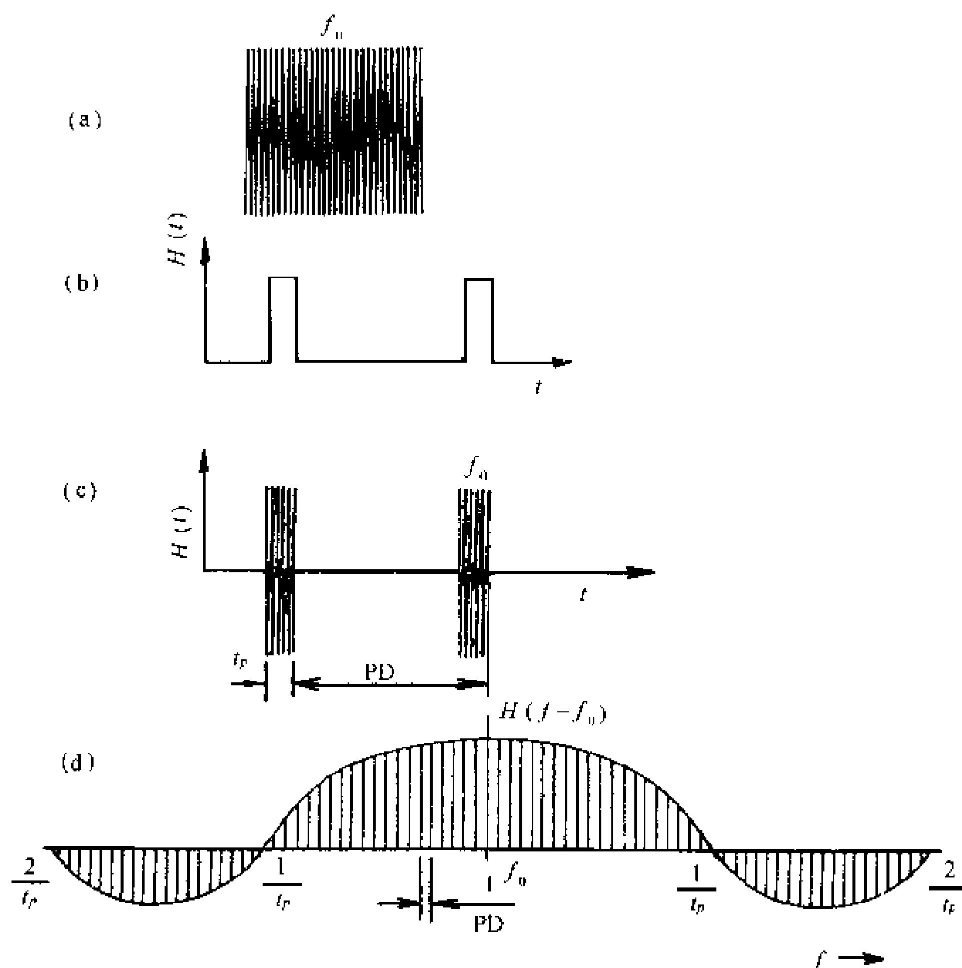


图 1.13 脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪原理

(a) 频率为 f_0 的连续、等幅射频波； (b) 周期性的脉冲方波；

(c) 用 (b) 调制 (a) 所得的结果； (d) (c) 对应多个分立的射频分量。

从物理概念上讲，我们对样品施加的是 (c)，在样品中则"感受"到一个很宽频带的、多个分立的射频分量的作用，如图 1.13 (d) 所示。(d) 中横坐标为频率，纵坐标为射频的强度。射频分量强度的外包络线用式 (1-55) 表示。这是对 (c) 进行数学处理，即傅里叶分解的结果。

$$H(f-f_0)=\frac{At_p}{PD}\frac{\sin[\pi(f-f_0)t_p]}{\pi(f-f_0)t_p} \quad (1\text{-}55)$$

式中 $H(f-f_0)$为频率与f_0之差为$f-f_0$的射频分量的强度；

A 为周期性方波的强度；

PD 为方波的周期；

t_p 为方波的持续时间。

从图 1.13（d）及式（1-55）可知，当 $f-f_0=\frac{1}{t_p}$ 时，$H(f-f_0)$为零。以氢谱而论，一般 $t_p<10\mu s$，因此$\frac{1}{t_p}>10^5$Hz，频谱非常宽。当我们取核磁谱图中心为 f_0，在谱图中所可能出现的 $f-f_0$ 小于二分之一谱宽，对氢谱来说，仅约 5ppm。设所用仪器为 500MHz，5ppm 仅对应 2500Hz，它远远小于 10^5Hz。从图 1.13（d）可知，相应于核磁谱图，$f-f_0$ 相距 f_0（中心）较近，$H(f-f_0)$实际上近似等于$H(f_0)$。即各种氢核虽然共振频率不同，但受射频作用的强度近似相等，这对于用核磁作定量测定是很必要的。

从图 1.13（d）可知，各分立频率的间隔为$\frac{1}{PD}$，设 PD = 2s，则$\frac{1}{PD}=0.5$Hz，而核磁的谱线总有一定宽度，因此不会因某一谱线处于两分立频率之间而被漏激发。

以上我们从傅里叶分解的角度讨论了脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪的原理，这是一套独立的分析讨论。此处我们暂称为第二种说法。1.6.2 和 1.6.3 则暂称为第一种说法。实际上，这两种说法是有内在联系的。

从需要强而短的射频脉冲来讲，第一种说法，从（1-43）到（1-49）式，给出了清楚的说明。关键是 $(\gamma B_1)^2 \gg (\omega_{0_i}-\omega)^2$，就使 B_{eff}实际相等，即共振频率有差别的原子核均受到强度近似相等、方向近似相同的有效磁场的作用。因而都能产生共振而且有较好的定量关系。因此从功率要大的要求来看，从磁化矢量模型考虑是一个明显的结果。

从傅里叶分解的角度来看，为使 δ 有差别的原子核都得到近似相同强度的激发，就需 t_p 小，这才能使频谱宽、$H(f-f_0)$ 与 $H(f_0)$ 相近。核磁共振时样品吸取射频的能量，t_p 小，即能量传输的时间短，因而要求高功率。

从频谱的分布来看，自傅里叶分解的角度来看直观而易于理解，但从磁化矢量模型的角度也是相一致的。在图 1.13（d）的中心为 f_0，而在图 1.9 中，讨论的前提是旋转坐标系。旋转坐标系相对于实验坐标系的旋转速度则为 $2\pi f_0$，和图 1.13（d）的中心是相对应的。式（1-44）中的 ΔF 则和图 1.13（d）中心附近的频谱分布相一致。

综上所述，无论从磁化矢量模型还是从傅里叶分解的角度，都对脉冲-傅里叶变换核磁共振实验作出深刻的说明，而且这两种讨论是相互呼应的。

1.6.5 傅里叶变换波谱仪的优点

使用 FT 仪器时：

1）在脉冲作用下，该同位素所有的核（不论处于何官能团）同时共振。

2）脉冲作用时间短，为微秒数量级。若脉冲需重复使用，时间间隔一般也才几秒

(具体数值决定于样品的 T_1)。在样品进行累加测量时，相对 CW（连续波）仪器远为节约时间。

3）脉冲 FT 仪器采用分时装置，信号的接收在脉冲发射之后，因此不致有 CW 仪器中发射机能量直接泄漏到接收机的问题。

4）可以采用各种脉冲系列。

1)、2)、3）点使 FT 仪器灵敏度远较 CW 仪器为高。样品用量可大为减少，以氢谱而论，样品可从 CW 仪器的几十毫克降到 1 毫克以下，测量时间也大为缩短。

3)、4）点使 FT 仪器可以进行很多 CW 仪器无法进行的工作，最典型的例子将在第四章叙述。

1.6.6 核磁共振的近期发展

关于核磁共振谱学方法的进展，主要涉及各种脉冲序列的应用，请参阅本书第四章。

有关微量样品的核磁共振测定，请看 9.3.3。

此处介绍 LC-NMR，即液相色谱（实际指高效液相色谱）和核磁共振谱仪的联机技术。

HPLC 是很有效的分离方法，NMR 则是最有效的结构鉴定方法，二者的结合将产生巨大的功用。例如，从 3mg 磨碎的干树叶就鉴定了几种生物碱，甚至有定出新结构的特征的可能[3]。

LC-NMR 较 LC-MS（5.6.2）更困难，因为不能像 LC-MS 那样把溶剂去除掉。如果采用氘代试剂作为淋洗剂，LC-NMR 当然可以毫无困难的运行，但这样费用较高。如果要不用氘代试剂（至少不用有机氘代试剂，因其较重水昂贵得多），那困难就比较大。

首先是溶剂的量比被分析物高几个数量级。溶剂的 ^{13}C 卫星峰也远远强于被分析物信号，必须予以抑制。

如采用连续流动法，样品在不断流动，不能采用常规的（静置于样品管中的）抑制溶剂峰的方法，如预饱和法。后者是用一个弱而长的射频脉冲，选择性地照射溶剂峰。由于照射时间长达几倍的 T_1，使溶剂峰被饱和（以后才进行常规的射频激发），因而溶剂峰被大大地抑制。

在 HPLC 操作时，一般采用梯度淋洗，即溶剂浓度逐渐变化。一方面，至少有两种溶剂的峰；另一方面，由于溶剂浓度变化，溶剂峰的 δ 值会逐渐变化，因而实验面临的是一个“动靶”。

由于下列几方面的进展，解决这个难点的条件已基本具备。

① 核磁共振波谱仪的频率已提高至 800MHz，为检测微量样品创造了最重要的条件（实际上 400MHz 以上的核磁共振谱仪已宜用于与 LC 联机）。

② 已经有抑制溶剂峰的脉冲序列，特别是选择性激发的整形脉冲（4.1.9）和脉冲场梯度技术（4.1.8）的应用，更是提高了效率。现在用得多的有 WET（water suppression enhanced through T_1 effect)[4,5] 和 CHESS（solvent suppression via a chemical-shift selective RF pulse followed by a dephasing gradient)[6]。

③ 计算机、控制系统的发展，易于进行过程的控制。

LC-NMR 的操作分为连续流动法和停止流动法两类。我们先讨论后者。

当知道溶质的准确的保留时间或采用辅助的 UV 检测器时，就可以采用停止流动法。在此情况下，可以采用预饱和或类似的方法来抑制溶剂信号，例如要测定 NOESY（参阅 4.7.1）时，可用 NOESYPRESAT：

$$\text{RD-}90^\circ - t_1 - 90^\circ - \tau_m - 90^\circ - \text{AQT}$$

RD 是一个弛豫延迟，这时对溶剂进行选择性辐照。τ_m 是混合时间，此时再次对溶剂进行选择性辐照。此脉冲序列抑制溶剂峰的效率可达 10^5[7]。

采用停止流动法的最大优点为此时可以采用 NMR 的一切手段，各种二维核磁共振谱的测定提供大量重要信息

从联机的角度来看，连续流动法是最理想的工作方式。当然，此时核磁测定仅限于氢谱（或灵敏度高的其它一维谱，如氟谱）。实现连续流动法比停止流动法困难要大。具体说来，采用下列措施。

① 用选择性激发与脉冲场梯度技术的组合，在对样品的射频激发之前，使溶剂峰对应的纵向磁化矢量近于零；或使溶剂峰对应的横向磁化矢量完全地散相（dephasing）。

② 同时采用选择性低功率的^{13}C 去耦。以 CH_3CN 和 HDO 的淋洗体系为例，针对 CH_3CN 的甲基信号去耦，这使得 CH_3CN 在氢谱中的甲基^{13}C 卫星峰得到很好的抑制。

③ 采用实时（real time）的软件和硬件控制。仍以乙腈-水的体系为例，运用“侦察扫描”（scout scan），设置抑制溶剂峰的条件，用 WET，可以抑制两个以上的溶剂峰。发射线圈的频率始终对准乙腈的信号，保持该信号有不变的化学位移，从而样品的 δ 值也不因梯度淋洗而有改变（水峰的信号则少有移动）。“侦察扫描”只进行一次，随即是若干次的正式采样（进行时间平均——累加）。以后再循环“侦察扫描”和采样。

除 LC-NMR 联机之外，尚有 LC-NMR-MS 或 SFC（supercritical fluid chromatography，超临界色谱）-NMR 等。

综合参考文献

[G1] T.C.Farrar, E.D.Becker, Pulse and Fourier Transform NMR, Introduction to Theory and Methods, Academic Press, 1971

[G2] D.Shaw, Fourier Transform N.M.R.Spectroscopy (Second Edition), Elsevier, 1984

[G3] R.K.Harris, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Longman Scientific & Technical, 1986

参 考 文 献

[1] R.S.Drago, Physical Methods in Chemistry, Philad, Saunders, 1977

[2] R. K Harris, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pitman, 1983

[3] G.Bringmann, C.Gunther et al., Anal.Chem., 70, 2805—2811, 1998

[4] S.H.Smallcombe, S.L.Patt et al., J.Magn.Reson., A 117, 295~303 (1995)

[5] R.J.Ogg, P.B.Kingsley et al., J.Magn.Reson., B 104, 1~10 (1994)

[6] C.T.W.Moonen, P.C.M.V.Zijl, J.Magn.Reson., 88, 28~41 (1990)

[7] J.K.Nicholson, P.J.D. Foxall et al., Anal. Chem., 67, 793~811 (1995)

第二章　核磁共振氢谱

有较长一段时期，核磁共振氢谱几乎就是核磁共振谱的代名词。这是因为氢谱发展最早，再加上仪器的限制，70 年代以前，核磁共振的绝大部分研究工作都集中于氢核。70 年代中期以后，随着傅里叶变换波谱仪的诞生，^{13}C 核的研究迅速开展，大量有磁矩的同位素的“多核”研究也广为进行，但迄今为止，由于氢谱灵敏度最高且所积累的数据最丰富，其重要性仍略强于碳谱。

典型的氢谱如图 2.1 所示。

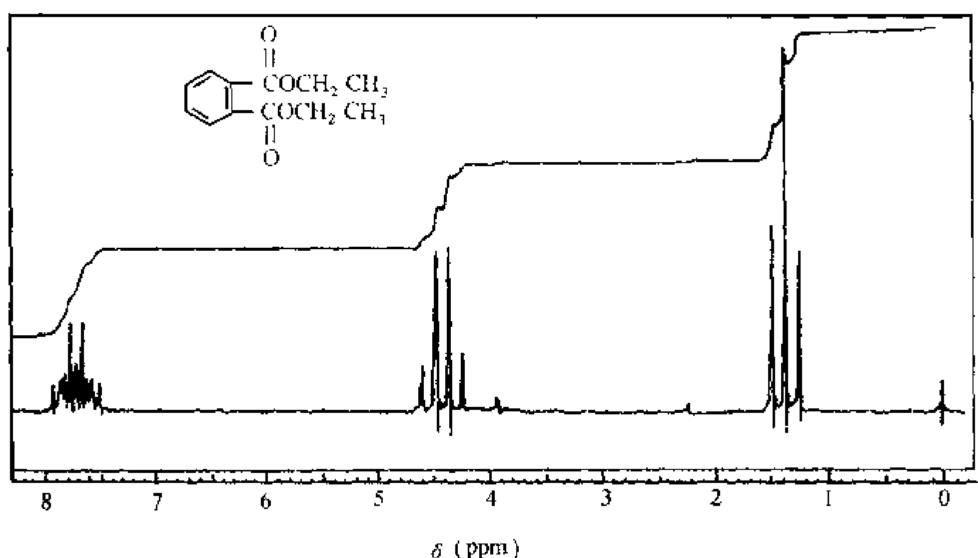


图 2.1 （邻苯二甲酸二乙酯，$C_6H_4(COOCH_2CH_3)_2$）核磁共振氢谱

图中横坐标为化学位移 δ。δ=0 处的峰为 TMS 的谱峰。图的横坐标从左至右代表磁场增强或者频率减小的方向，也是 δ 逐渐减小的方向。图的纵坐标代表谱峰的强度。图谱上方呈若干水平阶梯状的曲线是积分曲线。相邻二水平阶梯之间的高度代表其下方所对应的峰面积。图 2.1 从左到右的三组峰，分别为邻位二取代苯环、亚甲基（CH_2）和甲基的谱峰。邻位二取代苯环峰形复杂，δ≈7.67ppm（ppm 为法定非许用单位，1ppm=1/10^6）。亚甲基呈四重峰，δ≈4.43ppm。甲基呈三重峰，δ≈1.37ppm。以上三组峰的面积之比（即积分曲线相应的二水平台阶之间高度之比）为 4∶4∶6。这个比例定量地反映了三种基团的氢的数量关系。

核磁共振氢谱能提供重要的结构信息：化学位移、耦合常数及峰的裂分情况、峰面

积。前两项我们将在后面详细讨论。峰面积能定量地反映氢核的信息。在核磁氢谱中，氢的峰面积与氢的数目成正比，这样的定量关系在红外、紫外、质谱中是难以求得的。测出各种官能团的氢数目之比，对推出结构式至关重要。如在确定常见的非离子型表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚 R-⟨苯环⟩-O $(C_2H_4O)_nH$ 中环氧乙烷的数目时，积分曲线更是有独特功效。因存在着峰面积和氢数目的正比关系，这使核磁共振氢谱成为有机定量分析的重要手段。

本章将详细讨论核磁共振氢谱的各个课题。其中有些内容并非仅限于氢谱，如化学等价及磁等价、核磁中的动力学现象等，这些课题在核磁共振波谱学中具有共同性。本章有关上述课题的结论，对其他原子核也是适用的。

2.1 化学位移

2.1.1 化学位移的基准

如 1.2.2 所述，通常以 TMS 作为化学位移的基准，60 年代除采用 δ 值来表示化学位移外，还经常采用 τ 值来表示 $\tau = 10 - \delta$，即 TMS 的 τ 值为 10ppm。1970 年国际理论与应用化学协会（IUPAC）建议采用 δ 值，因此，在其后出版的文献中已逐渐少见用 τ 值来表示化学位移的了。

在测试样品时，将 TMS（CCl_4 溶液）直接加于样品溶液中作为内标。目前所售氘代试剂中常已加入 TMS。若 TMS 不能溶于样品溶液，则将 TMS（CCl_4 溶液）装入毛细管再放入装有样品溶液的样品管中作为外标。在用毛细管外标时，由于样品溶剂与 TMS 溶剂不同，其容积导磁率（bulk susceptibility）不同，样品和 TMS 所受的局部磁感强度亦不同，因此应进行修正。如样品管为圆柱型（一般样品管均如此），TMS 管亦为圆柱型，修正式为：

$$\delta_{corr} = \delta_{obs} + \frac{2\pi}{3}(\chi_s - \chi_r) \tag{2-1}$$

式中 δ_{corr} 为校正后的 δ 值；

δ_{obs} 为观察到的 δ 值；

χ_s 为样品溶剂的容积导磁率；

χ_r 为 TMS 溶剂的容积导磁率。

除 TMS 外，DSS（$CH_3-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_2SO_3Na$）被用作强极性样品化学位移基准的内标。应注意的是，它的三个 CH_2 的谱峰在 0.5—3.0ppm 之间，对样品测试有干扰。

2.1.2 氢谱中影响化学位移的因素

化学位移的大小决定于屏蔽常数 σ 的大小。屏蔽常数的一般表达式如（1-15）式所示。氢原子核外只有 s 电子，故抗磁屏蔽 σ_d 起主要作用，σ_p 及 σ_s 对 σ 有一定的影响。

由于抗磁屏蔽起主导作用，可以预言：若结构上的变化或介质的影响使氢核外电子

云密度降低，将使谱峰的位置移向低场（谱图的左方），这称作去屏蔽（deshielding）作用；反之，屏蔽作用则使峰的位置移向高场。

关于^1H谱化学位移的影响因素已有较好的归纳，其主要影响因素有下列几点：

1. 取代基电负性

由于诱导效应，取代基电负性越强，与取代基连结于同一碳原子上的氢的共振峰越移向低场，反之亦然。以甲基的衍生物为例：

化合物：	CH_3F	CH_3OCH_3	CH_3Cl	CH_3I	CH_3CH_3	$Si(CH_3)_4$	CH_3Li
δ（ppm）：	4.26	3.24	3.05	2.16	0.88	0	−1.95

取代基的诱导效应可沿碳链延伸，α 碳原子上的氢位移较明显，β 碳原子上的氢有一定的位移，γ 位以后的碳原子上的氢位移甚微。

常见有机官能团的电负性均大于氢原子的电负性，因此 δ_{CH_2} 比相应的 δ_{CH_3} 更大，而相应的 δ_{CH} 则更大。取代基对不饱和烃的影响较复杂，需同时考虑诱导效应和共轭效应。

2. 相连碳原子的 $s-p$ 杂化（hybridization）

与氢相连的碳原子从 sp^3（碳碳单键）到 sp^2（碳碳双键），s 电子的成分从 25% 增加至 33%，键电子更靠近碳原子，因而对相连的氢原子有去屏蔽作用，即共振位置移向低场。至于炔氢谱峰相对烯氢处于较高场，芳环氢谱峰相对于烯氢处于较低场，则因另有较重要的影响因素所致。

3. 环状共轭体系的环电流效应

乙烯的 δ 值为 5.23ppm，苯的 δ 值为 7.3ppm，而它们的碳原子都是 sp^2 杂化。有人曾计算过，若无别的影响，仅从 sp^2 杂化考虑，苯的 δ 值应该大约为 5.7ppm。实际上，苯环上氢的 δ 值明显地移向了低场，这是因为存在着环电流效应。

设想苯环分子与外磁场方向垂直，其离域 π 电子将产生环电流。环电流产生的磁力线方向在苯环上、下方与外磁场磁力线方向相反，但在苯环侧面（苯环的氢正处于苯环侧面），二者的方向则是相同的。即环电流磁场增强了外磁场，氢核被去屏蔽，共振谱峰位置移向低场（图 2.2）。

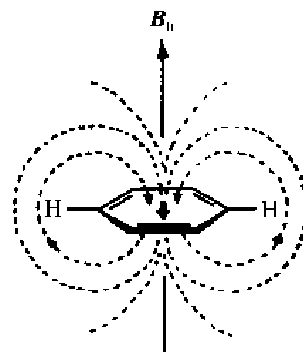
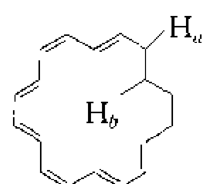


图 2.2 苯环的环电流效应

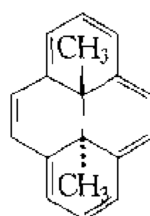
高分辨核磁共振所测定的样品是溶液，样品分子在溶液中处于不断翻滚的状态。因此，在考虑氢核受苯环 π 电子环电流的作用时，应以苯环平面相对磁场的各种取向进行平均。苯环平面垂直于外磁场方向时，前已论及。若苯环平面与外磁场方向一致时，则外磁场不产生诱导磁场，氢不受去屏蔽作用。对苯环平面的各种取向进行平均的结果，氢受到的是去屏蔽作用。

不仅是苯，所有具有 $4n+2$ 个离域 π 电子的环状共轭体系都有强烈的环电流效应。如果氢核在该环的上、下方则受到强烈的屏蔽作用，这样的氢在高场方向出峰，甚至其 δ 值可小于零。在该环的侧面的氢核则受到强烈的去屏蔽作用，这样的

氢在低场方向出峰，其 δ 值较大。例如：



(C2-1)



(C2-2)

$\delta_{Ha}=9.28\text{ppm}$
$\delta_{Hb}=-2.99\text{ppm}$

$\delta_{CH_3}=-4.25\text{ppm}$
$\delta_{环上氢}=8.14-8.67\text{ppm}$

4．相邻键的磁各向异性（magnetic anisotropy）

为简化讨论，我们考虑一个双原子分子 AB。在外磁场 B_0 的作用下，于 A 原子处诱导出一个磁矩 μ_A。

$$\boldsymbol{\mu}_A=\chi_A\boldsymbol{B}_0 \tag{2-2}$$

式中 χ_A 为 A 原子的磁化率（magnetic susceptibility）。

以 A—B 键为 x 轴方向，$\boldsymbol{\mu}_A$ 可以分解为三个分量 μ_A（x）、μ_A（y）和 μ_A（z）。AB 分子在外磁场中有不同取向，如图 2.3 所示：

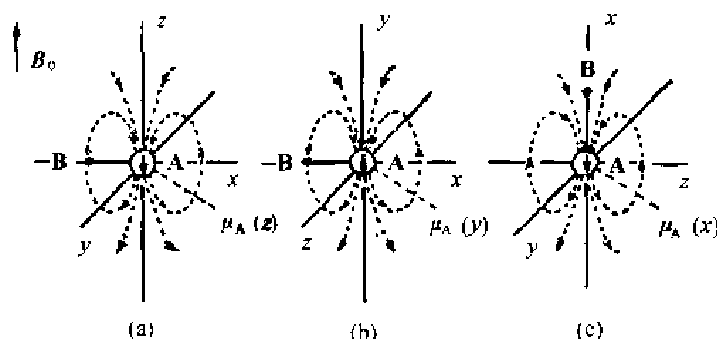


图 2.3　外磁场诱导产生的 $\boldsymbol{\mu}_A$ 分解为三个分量

$\boldsymbol{\mu}_A$ 对 B 原子核将产生影响，它对 B 原子核屏蔽常数的贡献 $\Delta\sigma$ 由下式给出：

$$\Delta\sigma=\frac{1}{12\pi}\sum_{i=x,y,z}\chi_A^i\left(1-3\cos^2\theta_i\right)/R^3 \tag{2-3}$$

式中　χ_A^i 为 A 原子核沿 i 方向的磁化率；

θ_i 为 μ_A（i）与 A—B 键轴间的夹角；

R 为 A、B 两原子核间的距离。

当 A—B 分子如图 2.3（a）所示时，在 B 处诱导场增强了外场，B 共振峰出现在较低场处，即 B 被去屏蔽。（b）的情况同（a）。AB 分子如（c）时，在 B 处诱导场和外场方向相反，B 被屏蔽。在溶液中，样品分子在快速翻转，（2-3）式表示的是平均结果。当 χ_A（x）$=\chi_A$（y）$=\chi_A$（z）时，$\Delta\sigma=0$，我们说 A 是磁各向同性的。当 χ_A（x）、χ_A（y）、χ_A（z）三者不等时，A 是磁各向异性的，$\Delta\sigma\neq0$ 此时：

$$\mu_A(x)=\chi_A(x)B_0=\chi_{/\!/}B_0 \tag{2-4}$$

式中 $\chi_{/\!/}$ 表示沿键的方向的导磁率。

$$\mu_A(y) = \chi_A(y)\ B_0 = \chi'_{\perp} B_0 \tag{2-5}$$

$$\mu_A(z) = \chi_A(z)\ B_0 = \chi''_{\perp} B_0 \tag{2-6}$$

式中 $\chi'_{\perp}$、$\chi''_{\perp}$表示与键垂直方向的导磁率。

当键的垂直截面上电子云分布为圆形对称（C—C、C═C 属这种情况）时，$\chi' = \chi''_{\perp}$

令
$$\Delta\chi = \chi_{/\!/} - \chi_{\perp} \tag{2-7}$$

则（2-3）式变成：

$$\Delta\sigma = \Delta\chi\ (1 - 3\cos^2\theta)\ /12\pi R^3 \tag{2-8}$$

因此，由于 A 的磁各向异性，$\Delta\chi \neq 0$，A 对 B 的屏蔽常数 σ 将产生影响。

若所讨论对象为一般分子，（2-2）至（2-8）式仍成立，只不过有关 A 核的参数相应变成某一键的参数，即 χ 为该键的磁化率，$\Delta\sigma$ 表示该键对附近空间某点产生的屏蔽（或去屏蔽）作用，R 为该点距键中心的距离，θ 为键中心到该点连线与键轴形成的角度。当该键电子云为圆柱对称时，（2-8）式成立，此时在键轴方向或在其垂线方向形成两个圆锥角均为 108°88′的屏蔽或去屏蔽的圆锥（这决定于 $\chi_{/\!/}$与 $\chi_{\perp}$谁大）。两个圆锥而外，屏蔽（或去屏蔽）作用符号相反。当 $\chi'_{\perp} \neq \chi''_{\perp}$时，屏蔽（或去屏蔽）的区域为两个椭圆锥，>C═O 、 - N═O 属于这样的情况。几种键的屏蔽或去屏蔽圆锥如图 2.4 所示。

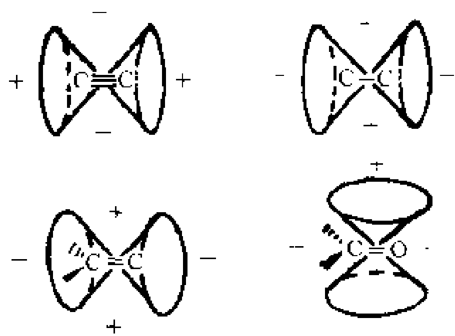


图 2.4　几种键的屏蔽或去屏蔽圆锥

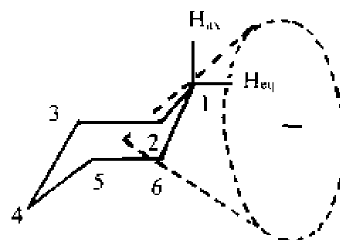


图 2.5　固定六员环上同一碳原子的直立氢和平伏氢受到不同的去屏蔽作用

炔氢处于 C≡C 键轴外，受到强烈的屏蔽（图 2.4 中以“+”表示），因此相对烯氢在高场出峰。这种强烈的屏蔽作用是和 C≡C 键 π 电子只能绕键轴转动密切相关的。

由于单键也有磁各向异性，当 CH_2 不能自由旋转时，CH_2 上的两个氢化学位移就略有差别。以固定的六员环为例，参见图 2.5。

现考虑 C-1 上的平伏氢 H_{eq}和直立氢 H_{ax}，1—6 键和 1—2 键均分别对它们产生屏蔽和去屏蔽作用，这两根键对 H_{ax}的总的作用和它们对 H_{eq}的总的作用相同，不致产生 δ_{ax}和 δ_{eq}的差别。但 H_{eq}处于 2—3 键和 5—6 键的去屏蔽圆锥之中，H_{ax}则处于 2—3 键和 5—6 键的去屏蔽圆锥之外，因此 $\delta_{ax} < \delta_{eq}$，差值约 0.5ppm。当然，3—4 键、4—5 键及 C—H 键对此差值也稍有贡献。

前面所讲的环电流效应也可以并入磁各向异性讨论，但环电流效应更以存在较多的离域 π 电子为特征，它产生的磁各向异性作用也较强，故单独列为一项讨论了

5. 相邻基团电偶极和范德华力的影响

当分子内有强极性基团时，它在分子内产生电场，这将影响分子内其余部分的电子云密度，从而影响其它核的屏蔽常数。设由此而对所讨论的氢核屏蔽常数的影响为 $\Delta\sigma_e$：

$$\Delta\sigma_e = -A \times 10^{-12} E_z - B \times 10^{-18} E^2 \qquad (2\text{-}9)$$

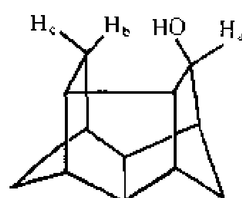
式中　E_z 为电场沿 C—H 键方向的分量；

　　　E 为氢核所在处的电场强度；

　　　A、B 为二常数。

有人用上式对硝基苯的邻、间、对位氢进行计算，其计算值与实测值变化趋势相符。

当所研究的氢核和邻近的原子间距小于范德华半径之和时，氢核外电子被排斥，σ_d 减小，共振移向低场，如化合物（C2-3）中，H_b 较 H_c 明显移向低场共振。



（C2-3）　　$\delta_{H_b} = 3.55\text{ppm}$　$\delta_{H_c} = 0.88\text{ppm}$

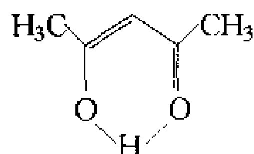
6. 介质的影响

介质的影响可从下面几方面来考虑。前面已讨论过不同溶剂有不同的容积导磁率，使样品分子所受的磁感强度不同，因此对 δ 值会产生影响；在样品溶液中，溶剂分子能接近溶质分子，从而使溶质分子的质子外的电子云形状改变，产生去屏蔽作用；溶剂分子的磁各向异性导致对溶质分子不同部位的屏蔽和去屏蔽；溶质分子的极性基团诱导周围电介质产生电场，此诱导电场反过来影响分子其余部分质子的屏蔽；氢键对 δ 值也有影响，这将在后面另行讨论；其余对 δ 值影响不大的各种因素不再一一讨论。值得一提的是当用氘代氯仿作溶剂时，有时加人少量氘代苯，利用苯的磁各向异性，可使原来相互重叠的峰组分开，这是一项有用的实验技术。通过滴加不同量的氘代苯，测定各基团 δ 值的变化，可以得出有关分子结构信息。由于介质的不同会引起 δ 值的改变，因此核磁共振的数据或谱图必须注明所用溶剂。

7. 氢键

虽然有些作者认为氢键的形成将氢核拉向形成氢键的给予体，从而氢被去屏蔽，但另一些作者认为氢键的影响不能如此简单地加以解释。

实验的结果是，无论分子内还是分子间氢键的形成都使氢受到去屏蔽作用，羧酸强氢键的形成使羧酸氢的 δ 值常超过 10ppm。下面即为一例：



（C2-4）　　$\delta_H = 15.4\text{ppm}$

由于氢键对化学位移的影响较大，羟基、胺基等基团的 δ 值可以在一个较大的范

围内变化，其数值与样品的浓度、温度有关。

2.1.3 化学位移的具体数值

氢谱化学位移的具体数值在 60 年代已有完善的总结，最常以图表形式反映。一些

表 2.1 各种含氢官能团的 δ 值范围[1]

$CH_3-Si\leqslant$

$CH_3-C\leqslant$

$\geqslant C-CH_2-C\leqslant$

CH_2 (cyclic)

R-环丙基-H H

$CH_3-\overset{|}{C}-O-$

$CH_3-\overset{|}{C}=C<$

$CH_3-C_6H_5$

$CH_3-C(=O)-$

$CH_3-N<$

$\geqslant C-CH_2-C(=O)-$

$\geqslant C-CH_2-N<$

$-C\equiv CH$

CH_3-O-

$\geqslant C-CH_2-O-$

$>CH-O-$

Ph-SH

R-OH

$Ph-NH_2$

$\geqslant C-CH_2-NO_2$

$>C=CH_2$

$-CH=CH-$

呋喃 H　吡咯 (N-H) H

呋喃 (α-H)　吡咯 (α-H)

苯环 H

吡啶 H

吡啶 (α-H)

Ph-OH

$-C(=O)-H$

$-C(=O)-OH$

$-SO_3H$

12　10　8　6　4　2　0

δ (ppm)

基团的 δ 值，可用经验公式进行估算。

1. 各种含氢官能团的 δ 值

各种含氢官能团的 δ 值如表 2.1 所示。从该表可以得到各种含氢官能团的 δ 值分布的总概念。对于常见官能团，我们需要知道较准确的 δ 值，因此，下面将对常见的含氢官能团作进一步讨论。

表 2.2 甲基粗分类 δ 值

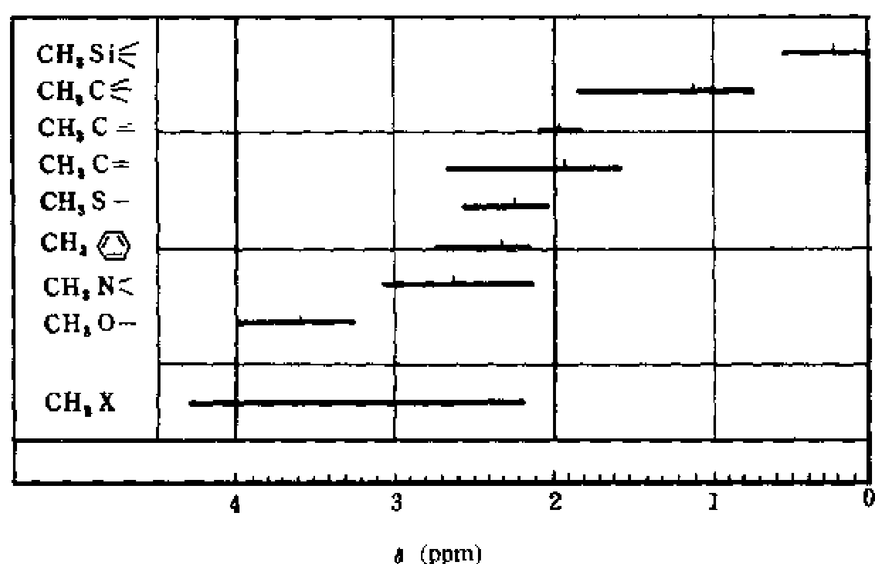
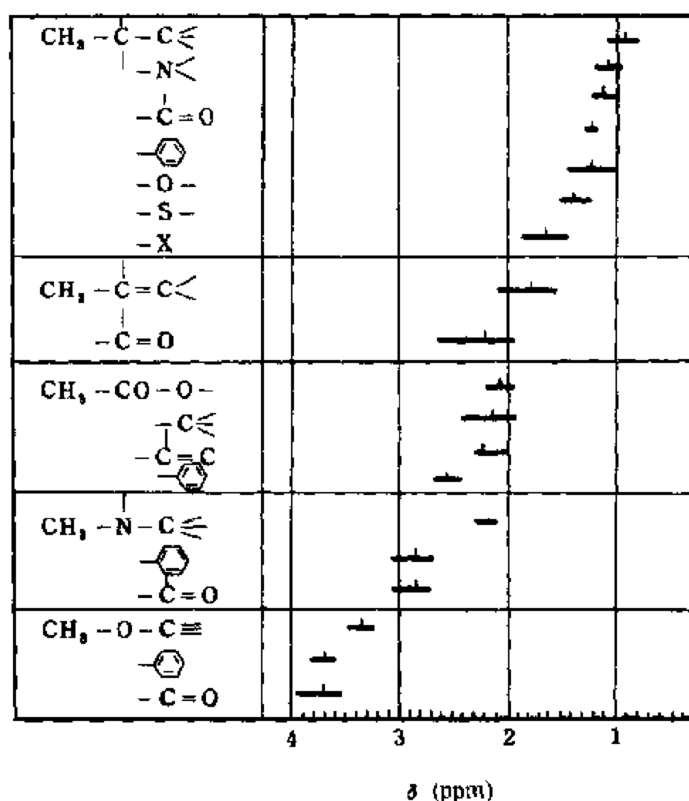


表 2.3 甲基细分类 δ 值

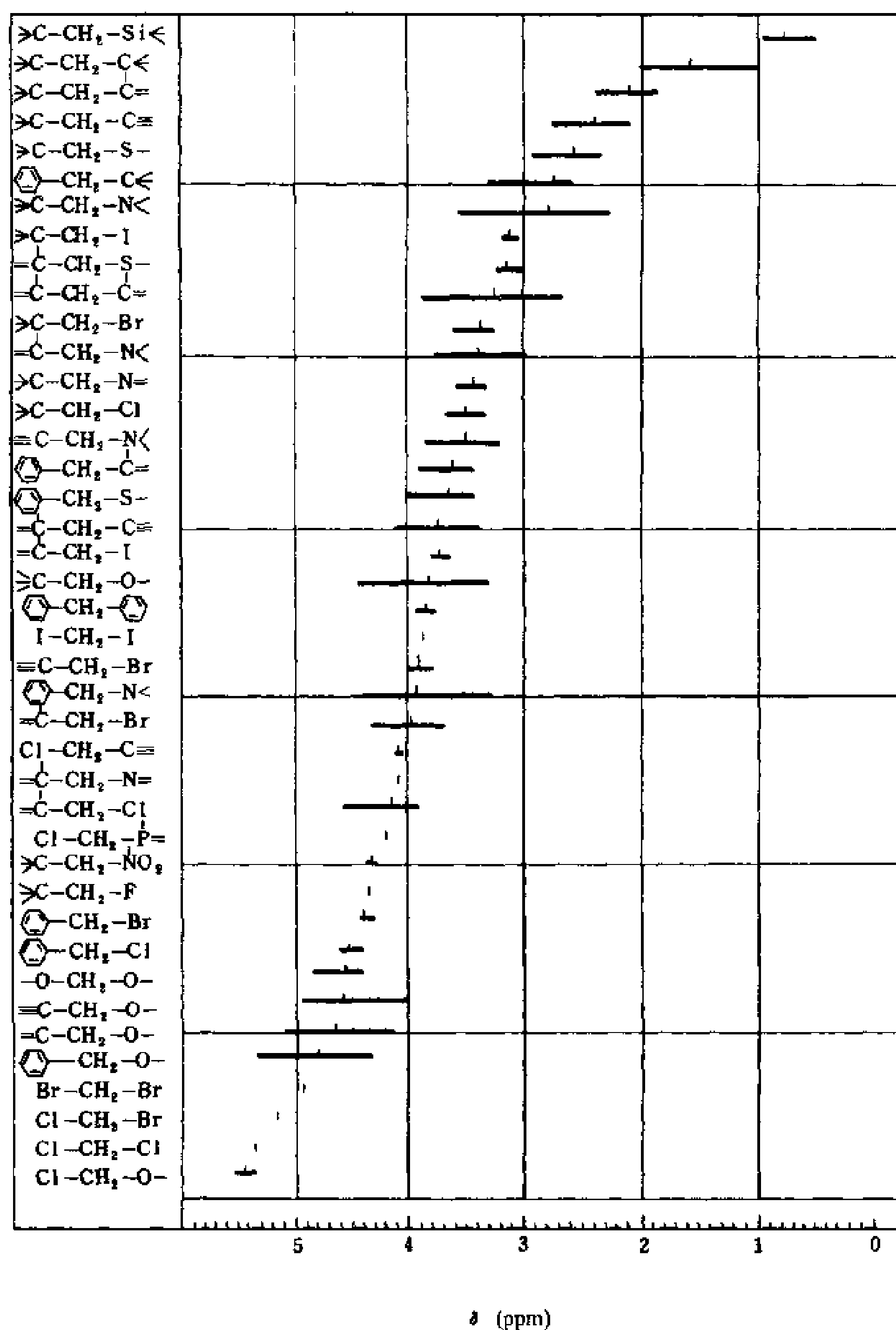


2. 甲基的 δ 值[2]

额田健吉对甲基 δ 值的总结表清晰、直观。表中粗的横线表示 δ 值的分布范围，竖线为最易出现的 δ 值。

表 2.2 为甲基粗分类的 δ 值。表 2.3 为甲基细分类的 δ 值。

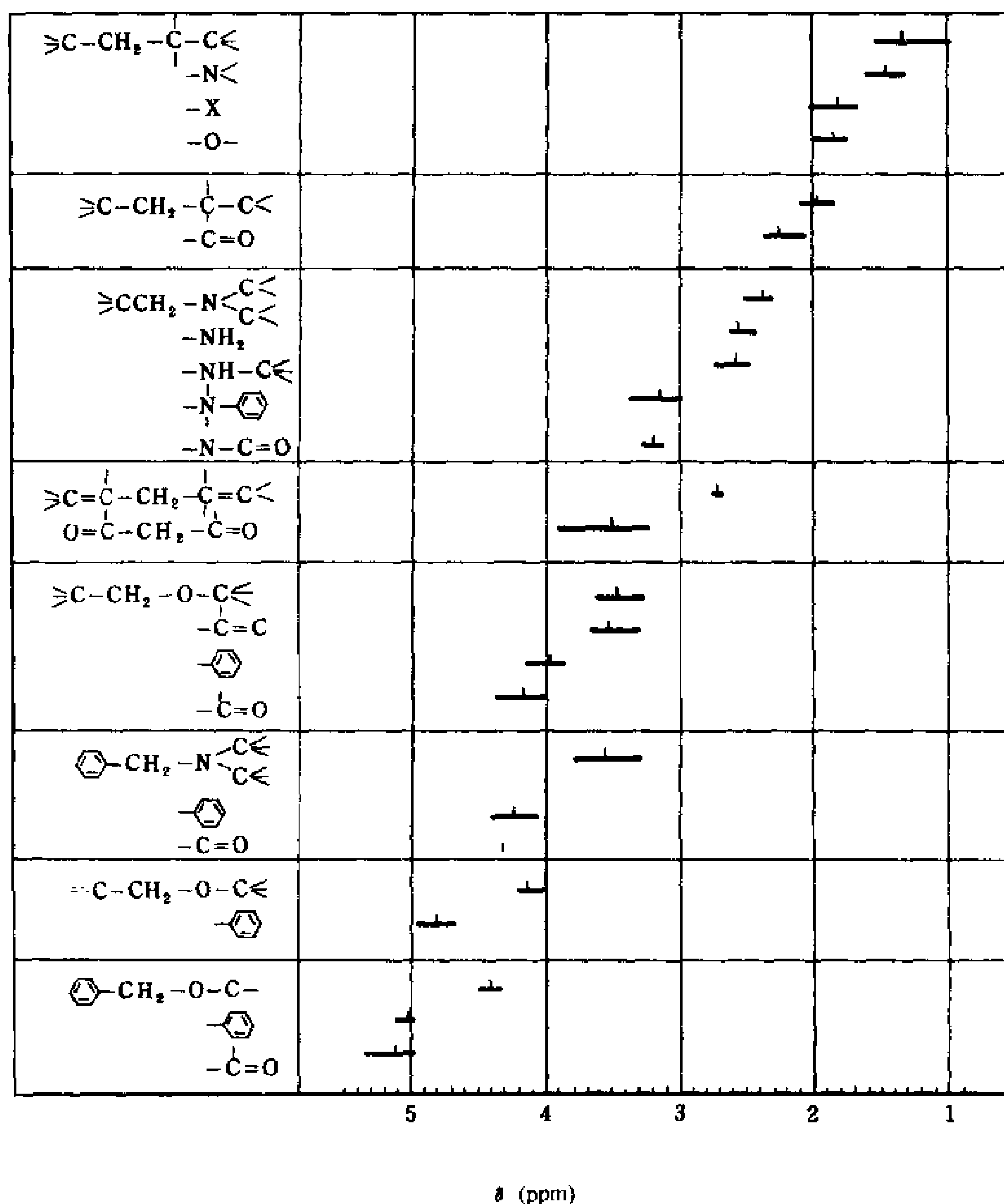
表 2.4 亚甲基粗分类 δ 值



3. 亚甲基 CH_2 的 δ 值[2]

亚甲基 δ 值仍采用额田健吉的表，有关说明同甲基的说明。亚甲基 δ 值由表 2.4 及 2.5 列出。

表 2.5 亚甲基细分类 δ 值



CH_2 的 δ 值可用 Shoolery 经验公式加以计算：

$$\delta = 1.25 + \sum \sigma \tag{2-10}$$

式中 σ 为取代基的经验屏蔽常数，其数值如表2.6所示。

表 2.6　Shoolery 公式中的经验屏蔽常数[3]

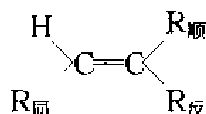
—R	0.0
—C═C—	0.8
—C≡C—	0.9
—Ph	1.3
—Cl	2.0
—Br	1.9
—I	1.4
—OH	1.7
—O—R	1.5
—O—Ph	2.3
—OCO—R	2.7
—OCO—Ph	2.9
$—NH_2$	1.0
$—NR_2$	1.0
$—NO_2$	3.0
—S—R	1.0
—CHO	1.2
—CO—R	1.2
—COOH	0.8
—COO—R	0.7
—CN	1.2

由 (2-10) 式可知，在计算 CH_2 的 δ 值时，仅考虑了两侧 α 位取代基的影响，而其影响常有一较大的变化范围，且未考虑 α 位以后的不同取代（它们会使 δ 值有一定变化），因此计算出的 δ 值可有一定偏差。

4. 次甲基 CH 的 δ 值

CH的 δ 值仍可用 Shoolery 经验公式计算，但 (2-10) 式中常数项 1.25 应改为 1.50。

5. 烯氢的 δ 值



烯氢的化学位移可按 $R_{同}$（同碳上的取代基）、$R_{顺}$（与所讨论的氢构成顺式的取代基）及 $R_{反}$（与所讨论的氢构成反式的取代基）的影响进行计算：

$$\delta_{\mathrm{C=C-H}} = 5.25 + Z_{\text{同}} + Z_{\text{顺}} + Z_{\text{反}} \qquad (2\text{-}11)$$

式中 $Z_{\text{同}}$、$Z_{\text{顺}}$、$Z_{\text{反}}$ 分别为 $R_{\text{同}}$、$R_{\text{顺}}$、$R_{\text{反}}$ 的取代常数（参见表2.7）。

表 2.7　计算烯氢 δ 值的经验参数[3]

取代基	$Z_{\text{同}}$	$Z_{\text{顺}}$	$Z_{\text{反}}$
—H	0	0	0
—Alkyl	0.45	-0.22	-0.28
—Alkyl（环内）*	0.69	-0.25	-0.28
$—CH_2—Ar$	1.05	-0.29	-0.32
$—CH_2X$, X = F, Cl, Br	0.70	0.11	-0.04
$—CHF_2$	0.66	0.32	0.21
$—CF_3$	0.66	0.61	0.32
$—CH_2O$	0.64	-0.01	-0.02
$—CH_2N$	0.58	-0.10	-0.08
$—CH_2S$	0.71	-0.13	-0.22
$—CH_2CO$, CH_2CN	0.69	-0.08	-0.06
—C═C	1.00	-0.09	-0.23
—C═C（共轭）**	1.24	0.02	-0.05
—C≡C	0.47	0.38	0.12
—Ar	1.38	0.36	-0.07
—Ar（环内双键）***	1.60	—	-0.05
—Ar（邻位取代）	1.65	0.19	0.09
—F	1.54	-0.40	-1.02
—Cl	1.08	0.18	0.13
—Br	1.07	0.45	0.55
—I	1.14	0.81	0.88
—OR, R（脂肪族）	1.22	-1.07	-1.21
—OR, R（不饱和）	1.21	-0.60	-1.00
—OCOR	2.11	-0.35	-0.64
—NR, R（脂肪族）	0.80	-1.26	1.21
—NR, R（不饱和）	1.17	-0.53	-0.99
—NCOR	2.08	-0.57	-0.72
—N═N—Ph	2.39	1.11	0.67
—SR	1.11	-0.29	-0.13
—SOR	1.27	0.67	0.41
$—SO_2R$	1.55	1.16	0.93
—SCOR	1.41	0.06	0.02
—SCN	0.80	1.17	1.11
$—SF_5$	1.68	0.61	0.49
—CHO	1.02	0.95	1.17
—CO	1.10	1.12	0.87
—CO（共轭）**	1.06	0.91	0.74
—COOH	0.97	1.41	0.71

续表 2.7

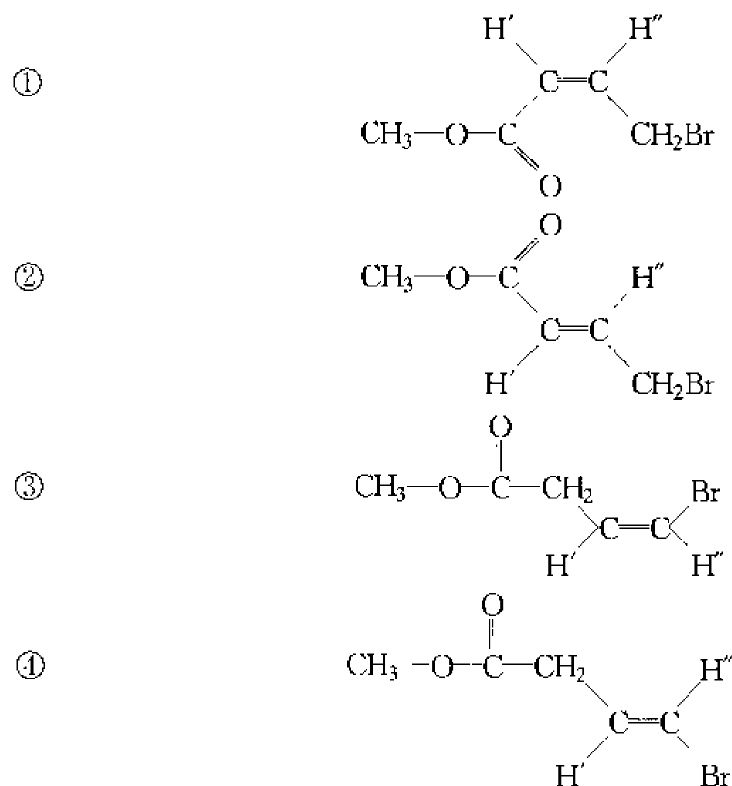
取代基	$Z_{同}$	$Z_{顺}$	$Z_{反}$
—COOH（共轭）**	0.80	0.98	0.32
—COOR	0.80	1.18	0.55
—COOR（共轭）**	0.78	1.01	0.46
$—CONR_2$	1.37	0.98	0.46
—COCl	1.11	1.46	1.01
—CN	0.27	0.75	0.55
$—PO(OCH_2CH_3)_2$	0.66	0.88	0.67
$—OPO(OCH_2CH_3)_2$	1.33	−0.34	−0.66

注 * 烷基及双键均在环内。

** 取代基除和所讨论的双键共轭之外，还和别的基团形成共轭体系。

*** 和芳环相连的双键处于环内（如1，2-二氢萘）。

计算实例：由各种数据的综合，已推出一未知化合物有下列结构单元：$CH_3—O—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—$、CH═CH、$CH_2$、Br。核磁谱图中烯氢的信号在7.1ppm及6.1ppm。按已得的结构单元组合，该未知化合物有下列可能结构：



这四种可能结构的各种含氢官能团的峰组的形状是一样的，都和实验谱图符合，从 $CH_3—O—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—$，$—CH_2—$ 的化学位移值不好区分哪种结构较合理，合理的结构式则能靠烯氢的化学位移计算值选出。

利用表2.7中的数据，以1为例：

$\delta_{H'} = 5.25 + Z_{同(-COOR)} + Z_{顺(-H)} + Z_{反(-CH_2Br)}$

$= 5.25 + 0.80 + 0 - 0.04 = 6.01$

$\delta_{H''} = 5.25 + Z_{同(-CH_2Br)} + Z_{顺(-H)} + Z_{反(-COOR)}$

$= 5.25 + 0.70 + 0 + 0.55 = 6.50$

类似地，可算出其余三种可能结构的烯氢 δ 值：

	1	2	3*	4*
$\delta_{H'}$ (ppm):	6.09	6.16	6.50	6.40
$\delta_{H''}$ (ppm):	6.50	7.13	6.36	6.43

（* 表示因无 $-CH_2-C(=O)-OCH_3$ 参数，现用$-CH_2Cl$值估算。）

从上列计算数据可看出，只有 2 的计算值与实验值最接近，其结构可取。反之，1、3、4 与实验值相差较大，可排除。

通过这个例子也可了解其他 δ 值计算公式（CH_2、苯环等 δ 值计算公式）的用途。

6. 芳环氢

取代苯环上剩余氢的化学位移可按下式计算：

$$\delta = 7.26 + \sum Z_i \qquad (2\text{-}12)$$

式中 Z_i 为取代基对苯环上剩余氢 δ 值的影响，Z_i 的值决定于取代基的种类及该取代基相对于所计算的苯环氢的位置，其数值如表 2.8 所示。

表 2.8 计算苯环氢 δ 值的经验参数[3]

取代基	Z_2	Z_3	Z_4
—H	0	0	0
$-CH_3$	−0.20	−0.12	−0.22
$-CH_2CH_3$	−0.14	−0.06	−0.17
$-CH(CH_3)_2$	−0.13	−0.08	−0.18
$-C(CH_3)_3$	0.02	−0.08	−0.21
$-CH_2Cl$	0.00	0.00	0.00
$-CF_3$	0.32	0.14	0.20
$-CCl_3$	0.64	0.13	0.10
$-CH_2OH$	−0.07	−0.07	−0.07
$-CH=CH_2$	0.06	−0.03	−0.10
$-CH=CH-Ph$	0.15	−0.01	−0.16
$-C\equiv CH$	0.15	−0.02	−0.01
$-C\equiv C-Ph$	0.19	0.02	0.00
—Ph	0.37	0.20	0.10
—F	−0.26	0.00	−0.20
—Cl	0.03	−0.02	−0.09
—Br	0.18	−0.08	−0.04
—I	0.39	−0.21	0.00
—OH	−0.56	−0.12	−0.45

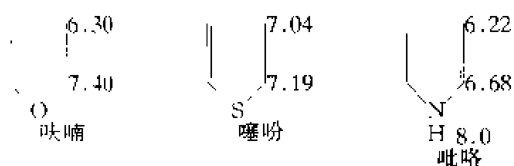
续表 2.8

取 代 基	Z_2	Z_3	Z_4
$-OCH_3$	-0.48	-0.09	-0.44
$-OCH_2CH_3$	-0.46	-0.10	-0.43
—O—Ph	-0.29	-0.05	-0.23
$-OCOCH_3$	-0.25	0.03	-0.13
—OCO—Ph	-0.09	0.09	-0.08
$-OSO_2CH_3$	-0.05	0.07	-0.01
$-NH_2$	-0.75	-0.25	-0.65
$-NHCH_3$	-0.80	-0.22	-0.68
$-N(CH_3)_2$	-0.66	-0.18	-0.67
$-N^+(CH_3)_3I^-$	0.69	0.36	0.31
$-NHCOCH_3$	0.12	-0.07	-0.28
$-N(CH_3)COCH_3$	-0.16	0.05	-0.02
$-NHNH_2$	-0.60	-0.08	-0.55
—N=N—Ph	0.67	0.20	0.20
—NO	0.58	0.31	0.37
$-NO_2$	0.95	0.26	0.38
—SH	-0.08	-0.16	-0.22
$-SCH_3$	-0.08	-0.10	-0.24
—S—Ph	0.06	-0.09	-0.15
$-SO_3CH_3$	0.60	0.26	0.33
$-SO_2Cl$	0.76	0.35	0.45
—CHO	0.56	0.22	0.29
$-COCH_3$	0.62	0.14	0.21
$-COCH_2CH_3$	0.63	0.13	0.20
$-COC(CH_3)_3$	0.44	0.05	0.05
—CO—Ph	0.47	0.13	0.22
—COOH	0.85	0.18	0.27
$-COOCH_3$	0.71	0.11	0.21
$-COOCH(CH_3)_2$	0.70	0.09	0.19
—COO—Ph	0.90	0.17	0.27
$-CONH_2$	0.61	0.10	0.17
—COCl	0.84	0.22	0.36
—COBr	0.80	0.21	0.37
—C=NH—Ph	-0.6	-0.2	-0.2
—CN	0.36	0.18	0.28
$-Si(CH_3)_3$	0.22	-0.02	-0.02
$-PO(OCH_3)_2$	0.48	0.16	0.24

稠环上的氢的 δ 值可按（2-12）式近似估算。

7. 杂芳环上的氢

因杂芳环含杂原子，环上氢的化学位移与其相对杂原子的位置有关。有一系列的数据表可供参考。下面只标出部分（未取代）杂芳环氢的 δ 值。



取代吡啶较常见，在表2.9中列出若干吡啶衍生物的 δ 值。

表 2.9　吡啶及其衍生物的化学位移[G2]

（30%二甲基亚砜溶液）

取代基	2—H	3—H	4—H	5—H	6—H	其他
无	8.29	7.38	7.75	7.38	8.29	
无（$CDCl_3$ 溶液）	8.50	7.06	7.46	7.06	8.50	
2—CH_3		7.27	7.74	7.22	8.67	
2—Et		7.29	7.76	7.23	8.62	2.81，1.26（CH_2CH_3）
2—CH_2Ph		7.50	7.67	7.18	8.61	4.17（CH_2）
2—CH_2OH		7.75	8.05	7.40	8.65	4.81，5.60（CH_2OH）
2—Cl		7.70	8.04	7.67	8.39	
2—CN		8.26	8.13	7.93	8.98	
2—CHO		8.31	8.17	7.87	9.03	10.24（CHO）
2—$COCH_3$		8.20	8.12	7.77	8.87	2.87（CH_3）
2—COPh		8.00	8.30	7.70	8.87	
2—CO_2H		8.35	8.18	7.86	9.01	12.11（CO_2H）
2—NH_2		6.70	7.44	6.60	8.11	6.21（NH_2）
2—NO_2		8.47	8.42	8.12	8.85	
3—CH_3	8.53		7.69	7.29	8.57	2.29（CH_3）
3—Cl	8.77		7.97	7.55	8.66	
3—CN	9.22		8.47	7.81	9.09	
3—CHO	9.04		8.17	7.50	8.79	10.14（CHO）
3—$COCH_3$	9.31		8.43	7.68	8.96	2.73（CH_3）
3—OH	8.56		7.38	7.53	8.35	9.99（OH）
3—NH_2	8.53		7.26	7.40	8.23	5.80（NH_2）
4—CH_3	8.60	7.28				2.32（CH_3）
4—CH_2Ph	8.59	7.23				3.95（CH_2）
4—Cl	8.59	7.43				
4—CN	9.05	8.00				
4—CHO	9.04	7.96				10.33（CHO）
4—$COCH_3$	8.99	7.96				2.75（CH_3）
4—OH	8.02	6.52				
4—OCH_3	8.61	7.09				3.94（CH_3）
4—NH_2	8.44	6.64				6.2（NH_2）
2，6—（CH_3）$_2$		7.04	7.58			2.44（CH_3）
2，6—（CN）$_2$		8.49	8.52			
2，6—（$COCH_3$）$_2$		8.28	8.28			2.61（CH_3）
2，6—（NH_2）$_2$		5.90	7.28			5.54（NH_2）
2，6—（OH）$_2$		6.35	7.92			11.3（OH）

8. 活泼氢的化学位移[G2]

活泼氢是指连在氧、氮、硫原子上的氢（参阅 2.8）。它们的化学位移值如表 2.10 所示。

活泼氢的化学位移值和氢键密切相关，因此和样品温度、浓度、所用溶剂的化学性质有很大关系。

表 2.10 活泼氢的化学位移[G2]

化合物类型	δ 值	化合物类型	δ 值
醇	0.5—5.5	ArSH	3—4
酚（分子内缔合）	10.5—16	RSO_3H	11—12
其他酚	4—8	RNH_2，R_2NH	0.4—3.5
烯醇（分子内缔合）	15—19	$ArNH_2$，Ar_2NH，ArNHR	2.9—4.8
羧酸	10—13	$RCONH_2$，$ArCONH_2$	5—6.5
肟	7.4—10.2	RCONHR′，ArCONHR	6—8.2
R—SH	0.9—2.5	RCONHAr，ArCONHAr	7.8—9.4

注：胺类加入三氟乙酸后，发生较大的左移。

2.2 耦合常数 *J*

耦合常数反映有机结构的信息，特别是反映立体化学的信息。其绝对值的大小易于从核磁谱图中找出，它们的相对符号则只有在一些特定情况下才能确定。

2.2.1 耦合的矢量模型

耦合的矢量模型描绘了耦合的简单物理图像，当然这是一个粗糙的、简化模型。该模型由下列几条原则构成：由于费米接触作用，核自旋和其核外电子自旋是方向相反的（准确地讲，它限于该核磁旋比 γ 为正的情况）；按照鲍利原理，在同一轨道上的一对电子其自旋方向相反；洪特（Hund）规律则讲明占据不同轨道的围绕同一原子的几个电子，其自旋方向相同。上述几点可用图 2.6 表示。

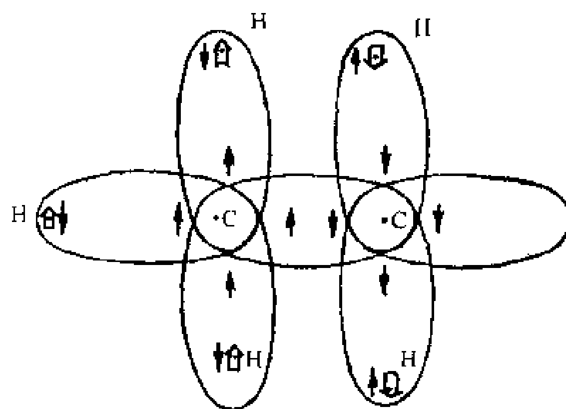


图 2.6 饱和碳氢链的耦合的矢量模型

从图 2.6 可以看出，当两个氢核相距奇数根键时，它们自旋方向相反（能态较低），这符合于 J 符号为正的定义。而两氢核相距偶数根键时，它们自旋方向相同，这符合于 J 符号为负的定义。上述结论是和实验数据基本符合的。

从图 2.6 还可看出耦合作用是通过成键电子对传递的，因此可以预言耦合作用随键的数目的增加而迅速下降。这和实验结果也是符合的。

2.2.2 ^1J 与 ^2J

氢核的 ^1J 只有在氢核和有磁矩的异核直接相连时才表现出来。最重要的 ^1J 为 $^1J_{^{13}C-^1H}$，它将在碳谱中讨论。

氢核的 ^2J 最常见的为同碳二氢的耦合常数。这样的耦合也称为同碳耦合（geminal coupling)，此时耦合常数可标记为 $J_{同}$ 或 J_{gem}。

自旋耦合是始终存在的，但由它引起的峰的分裂则只有当相互耦合的核的化学位移值不等时才能表现出来。端烯的两个氢，由于双键对周围显示磁各向异性，一般情况下两个氢的 δ 值不等，能显示出 ^2J 引起的分裂。CH_3 上面的三个氢因甲基的自由旋转，化学位移值相同，因此看不到 ^2J 引起的峰的分裂。对饱和碳的 CH_2，则应区分它是在环上或是在链上。环上的 CH_2 因其不能自由旋转、两侧的化学键又是磁各向异性的，故屏蔽和去屏蔽作用不能相互抵销（见 2.2)；当环不能快速翻转时，环上 CH_2 的两个氢化学位移值不等，因而 ^2J 可以反映出来。链中的 CH_2 由于碳链可以自由旋转，经常两个氢的 δ 值相近（严格的讨论见 2.3)，此时 ^2J 在谱图中就不易反映出来了。

对 ^2J 的代数值的影响可从下列三方面讨论：

1）$s-p$ 杂化

甲烷的 ^2J 是 -12.4Hz，而乙烯的 ^2J 则是 $+2.3$Hz，两者耦合常数相差 14.7Hz，这是由于不同 $s-p$ 杂化引起的；因此在讨论饱和碳上的 $^2J_{H-C-H}$ 时以 -12.4Hz 作为出发点，而讨论端烯的 $^2J_{H-C-H}$ 时以 $+2.3$Hz 作为出发点。由于后者绝对值较小，所以在端烯的峰组中，由 ^2J 引起的峰的分裂经常不很明显。

2）取代基的影响

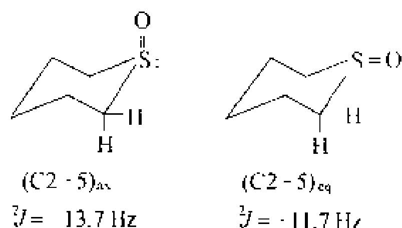
取代基影响 ^2J 的代数值。当取代基为吸电子基团时，^2J 往正的方向变化；取代基为给电子基团时，^2J 往负的方向变化。如：

化合物	CH_4	CH_3Cl	CH_2Cl_2
^2J (Hz)	-12.4	-10.8	-7.5

杂原子孤电子对的超共轭作用使 ^2J 往正的方向变化。甲醛是一个突出的例子。甲醛与乙烯对比，其一侧$=CH_2$ 为氧原子所取代，后者是吸电子的，而它的一对孤对电子又参加超共轭，这两个作用方向一致，所以甲醛的 $^2J_{H-C-H}$ 高达 $+42$Hz。

3）构象

在化合物（C2-5）eq 中，S 的孤对电子与邻碳直立氢的键平行，较好地参与超共轭，因此 ^2J 更"正"一些。



4）邻位 π 键的影响

邻位 π 键（包括 $\rangle$C—C$\langle$ 、苯环、 C═O 、 —C≡C— ）使饱和碳$^2J_{H-C-H}$往负的方向变化。

5）环的大小的影响

三员环的^2J 相对其它环变化较大（往正的方向变化、其绝对值减小）。这和三员环其它光谱数据（红外光谱中的 C—H 振动频率、核磁共振中的化学位移）的特殊性是一致的。

2.2.3 ^3J

在氢谱中，同碳二氢的 δ 值经常相等，因而常不产生峰的裂分；距离大于三根键的氢核之间的耦合常数又较小，所以^3J 在氢谱中占有突出的位置。

最常见的$^3J_{H-C-C-H}$又标记为 $J_{邻}$ 或J_{vic}；以示邻位耦合（vicinal coupling）的 J。一般情况下邻碳二氢的 δ 值不相等，所以在谱图中能见到由^3J 引起的峰的分裂。

影响邻位耦合常数^3J 数值的因素有下列几点：

1）二面角 ϕ

^3J 与二面角 ϕ 有关，表达这种关系的是有名的 Karplus 公式：

$$^3J=\begin{cases}J_0\cos^2\phi+C & (\phi=0^\circ—90^\circ)\\ J_{180}\cos^2\phi-C & (\phi=90^\circ—180^\circ)\end{cases} \tag{2-13}$$

式中 J_0 表示 $\phi=0^\circ$时的 J 值；

J_{180}表示 $\phi=180^\circ$时的 J 值；

C 为一常数。

Karplus 公式可用图 2.7 表示。

因 $J_{180}>J_0$，有人又将上式改写为：

$$^3J=A+B\cos\phi+C\cos2\phi \tag{2-14}$$

式中 A、B、C 均为常数。有人取 $A=7$，$B=-1$，$C=5$。由（2-13）或（2-14）式可解释下列现象：

① H—C═C—H 的 $J_{反}>J_{顺}$

因顺式二氢对应的 $\phi=0^\circ$，而反式二氢对应的 $\phi=180^\circ$。

② 六员环中 $J_{aa}>J_{ae}\geqslant J_{ee}$

若六员环中邻碳二氢皆在直立键位置，其对应的 $\phi_{aa}\approx180^\circ$，故 $J_{aa}\approx J_{180}$。若二氢分别处在直立键及平伏键位置，其对应的二面角为 ϕ_{ae}；若二氢均处于平伏键位置，其对应的二面角为 ϕ_{ee}；因 $\phi_{ae}\approx\phi_{ee}\approx60^\circ$，故 $J_{ae}\approx J_{ee}$，且它们都小于 J_{aa}。

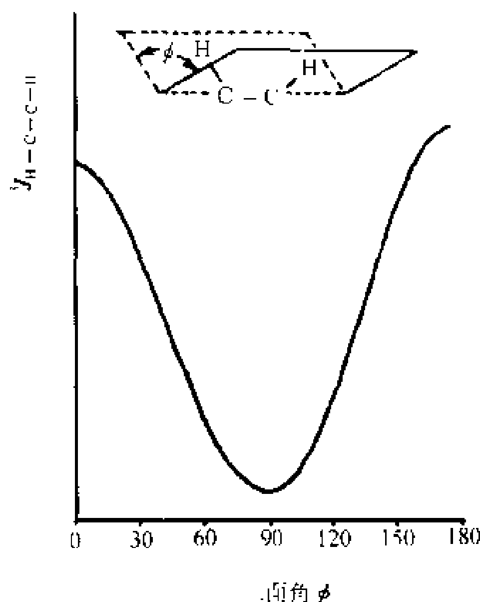


图 2.7 $^3J_{H-C-C-H}$是二面角 ϕ 的函数

③ 赤式和苏式的^3J 不等

图 2.8 表示了赤式和苏式的三种构象的 Newman 投影，有关 Newman 投影的概念请参阅 2.3.1。

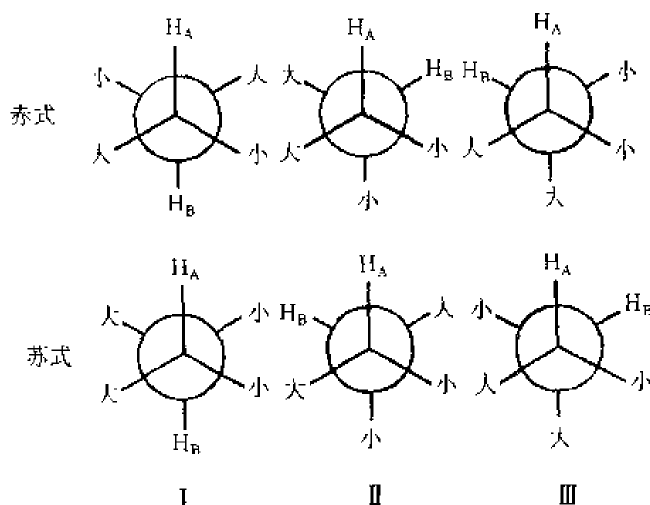
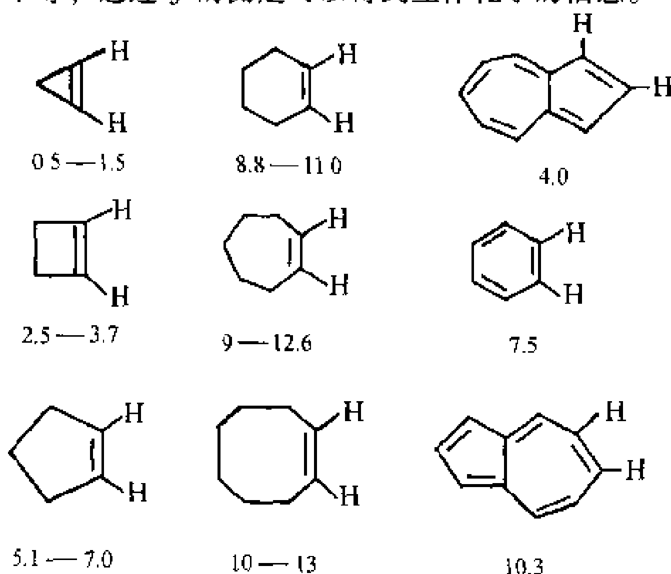


图 2.8 赤式与苏式异构体的各种构象的 Newman 投影

	^3J		$^3J_{顺}$	$^3J_{反}$
$CH_3—CH_2—Li$	8.9	H(H)C=C(H)Li	19.3	23.9
$—SiR_3$	8.0	$—SiR_3$	14.6	20.4
—CN	7.6	$—CH_3$	10.0	16.8
—Cl	7.2	—Cl	7.3	14.6
$—OCH_2CH_3$	7.0	—F	4.7	12.8

无论是赤式还是苏式，在谱图上反映出来的^3J 都是三种构象的^3J 的平均值。当 H_A 与 H_B 构成二面角 $\phi=180°$（图 2.8 中赤式Ⅰ及苏式Ⅰ的构象）时，^3J 较大；而 H_A 与 H_B 构成的二面角 $\phi=60°$时，^3J 较小。在苏式的Ⅰ构象中，两个大基团互相排斥，因此其存在几率小于 1/3；反之，赤式Ⅰ构象的存在几率则大于 1/3，因此，赤式平均的^3J 大于苏式；由于二者^3J 不等，通过^3J 的测定可以得到立体化学的信息。



2）取代基团的电负性[GI]

从 46 页所列数据可看到，随着取代基电负性的增加，^3J 的数值下降，烯氢的^3J 数值下降较快。

3）键长 $R_{\mu\nu}$[GI]

有人研究了若干个不饱和烃，它们的相邻二氢相应的二面角为零，又无取代基效应，因此^3J 仅受键长影响。

从图 2.9 中可看出^3J 随键长的减小而增大。

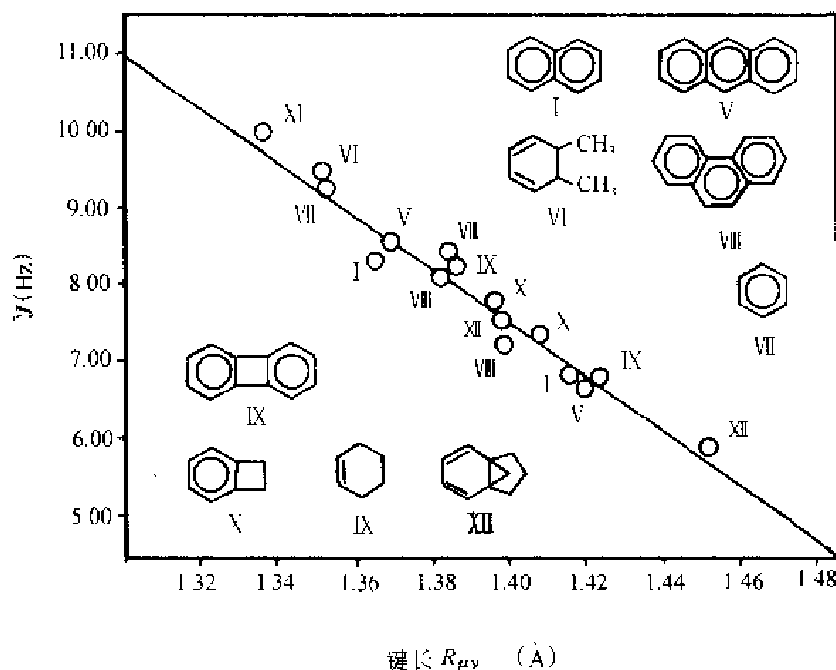


图 2.9 ^3J 与不饱和六员环烃键长 $R_{\mu\nu}$ 的关系

4）键角[GI]

^3J 与键角的关系可从 46 页下方所示数据反映出来：^3J 随键角的减小而增大。

2.2.4 长程耦合的 J

跨越四根键及更远的耦合称为长程耦合（long-range coupling）。饱和体系的 J 值随耦合跨越的键数增加而下降很快，只有折线型 H ╱╲╱╲ H 及 H ╱╲╱╲╱H 有小的 J 值，一般小于 2Hz。

不饱和体系中由于 π 电子的存在，使耦合作用能够传递到较远的距离。下列情形具有长程耦合：

① H—C═C—C—H（烯丙体系，allylic）H—C—C═C—C—H（高烯丙体系，homoalyllic）。

② 共轭体系。

③ 含有累积不饱和键的体系：如

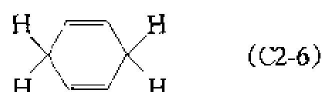
$H\text{-}(C\equiv C)_n\text{-}H$　　$H\text{-}C\text{-}(C\equiv C)_n\text{-}H$





④ 芳环上氢与侧链氢的耦合。

一般说来，不饱和体系长程耦合 J 值较饱和体系长程耦合 J 值为大。特殊情况下，如化合物（C2-6）的顺式高烯丙二氢的 ^5J 达 9.63Hz，反式高烯丙二氢 ^5J 达 8.04Hz。可能也存在着通过空间的耦合，表现在一些笼式化合物中。



（C2-6）

当长程耦合 J 值小时（这是最经常遇见的情况），不易见到由它引起的峰的分裂，这时只能从峰的半高宽的加宽而发现长程耦合的存在。

2.2.5 芳环与杂芳环

苯环氢 ^3J 和烯氢的 $J_{顺}$、$J_{反}$ 均不等，芳环氢 ^3J 数值为 6—9Hz。

由于苯环是大共轭体系，因此存在 ^4J、^5J。$^4J = 1—3Hz$，$^5J = 0—1Hz$。

杂芳环中由于杂原子的存在，^3J 与所考虑的氢相对杂原子的位置有关，紧接杂原子的 ^3J 较小，远离杂原子的 ^3J 较大。

常见的各种官能团的 J 值如表 2.11 所示。

表 2.11 常见官能团的 J 值[4]

	结构类型	J_{AB}数值（Hz）	J_{AB}典型值（Hz）
1	$C(H_A)(H_B)$	0—-22	-10—-15
2	CH_ACH_B 自由旋转	6—8	7
3	CH_A—C—CH_B	0—1	0
4	环己烷 H_A、H_B ax-ax ax-eq eq-eq	7—13 2—5 2—5	8—11 2—3 2—3
5	环戊烷 H_A、H_B 顺式或反式	0—7	4—5
6	环丁烷 H_A、H_B 顺式或反式	5—10	8
7	环丙烷 H_A、H_B 顺式 反式	7—12 4—8	8 6
8	X 三元环 H_AC—CH_B R = NO 或 S 顺式 反式	4—7 2—6	4—6 2—5
9	CH_AOH_B 无交换反应时	4—10	5
10	CH_ACH_B（C=O）	1—3	2—3

续表 2.11

	结 构 类 型	J_{AB}数值 (Hz)	J_{AB}典型值 (Hz)
11	$=CH_A\underset{\overset{\|}{O}}{C}H_B$	5—8	6
12	H_A C=C H_B	12—20	15—17
13	C=C H_A H_B	−2—+3	0—2
14	H_A H_B C=C	6—15	10—11
15	CH_A CH_B C—C	0—3	1—2
16	C—C CH_A H_B	5—11	7
17	C=C CH_A H_B	−0.5—−3.0	−1.5
18	H_B CH_A C=C	−0.5—−3.0	−2
19	$C=CH_ACH_B=C$	10—13	11
20	$CH_AC=CH_B$	−2—−3	
21	$CH_AC\equiv CCH_B$	2—3	
22	H_A C=C H_B (ring) 五员环 六员环 七员环	3—4 6—9 10—13	
23	苯环 H_A H_B J(邻) J(间) J(对)	7—9 1—3 0—0.6	8 2 0.3
24	苯环 CH_A H_B	0—1	0.5

续表 2.11

	结 构 类 型	J_{AB}数值（Hz）	J_{AB}典型值（Hz）
25	J（2—3）	5—6	5
	J（3—4）	7—9	8
	J（2—4）	1—2	1.5
	J（3—5）	1—2	1
	J（2—5）	0.7—0.9	0.8
	J（2—6）	0—1	约 0
26	J（2—3）	1.7—2.0	1.8
	J（3—4）	3.1—3.8	3.6
	J（2—4）	0.4—1.0	
	J（2—5）	1—2	1.5
27	J（2—3）	4.7—5.5	5.0
	J（3—4）	3.3—4.1	3.7
	J（2—4）	1.0—1.5	1.3
	J（2—5）	2.8—3.5	3
28	J（1—2）	2—3	
	J（1—3）	2—3	
	J（2—3）	2—3	
	J（3—4）	3—4	
	J（2—4）	1—2	
	J（2—5）	1.5—2.5	
29	J（4—5）	4—6	
	J（2—5）	1—2	
	J（2—4）	0—1	
	J（4—6）	?	
30	J（4—5）	3—4	
	J（2—5）	1—2	
	J（2—4）	约 0	

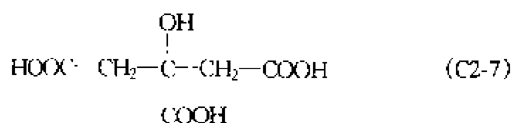
2.3 自旋耦合体系及核磁共振谱图的分类

本节所讨论的课题及得出的结论不仅限于氢谱，对其它核的核磁共振谱也是适用的。

2.3.1 化学等价（chemical equivalence）

化学等价是立体化学中的一个重要概念。若分子中两相同原子（或两相同基团）处于相同化学环境时，它们是化学等价的。化学不等价的两个基团，在化学反应中可以反映出不同的反应速度；在光谱、波谱的测量中，可能有不同的测量结果，因而可用谱学方法来研究化学等价性。

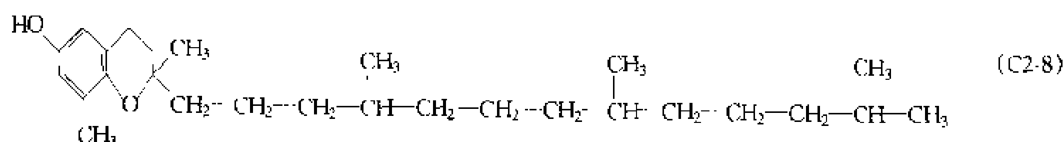
先以柠檬酸（C2-7）为例：



（C2-7）

从上述表示来看，两个羧基似乎是对等的．实际上，在酶解反应中，两个羧基的酶解速度不同，这说明两个羧基不是化学等价的。

δ-维生素 E (C2-8)，



其结构式末端两个甲基连在同一CH上。虽然 δ-VE 的氢谱中看不到这两个甲基的差别，但在其碳谱中，可观察到两个甲基的 δ 值略有不同而清晰地呈现了两条谱线[5]。由此说明这两个甲基是化学不等价的。

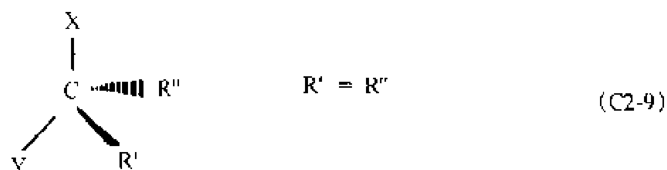
从这里，我们知道化学等价性与否联系着核磁共振谱图的外观．对核磁共振谱来说，化学等价与否是决定谱图复杂程度的重要因素。因此有必要对化学等价的概念进行较深入的讨论。我们的讨论包括两种情形。

1．考虑分子中各原子核处于相对静止的情况

由于分子中各原子核相对静止，这时可用对称操作看两基团能否相互交换来判断两相同基团（或两相同核）的化学等价性。通过对称操作两基团可相互交换又分为两级。

分子中的两基团经某些对称操作（如二重轴旋转）可互换，它们是等位的（homotopic）。无论在任何溶剂中，它们都在同一频率共振，即它们是等频的（isochronous）。总之，这样的两个基团（或两个核）无论在任何环境都是化学等价的。

若分子中的两相同基团通过对称面而相互交换，它们是对映异位的（enantiotopic），犹如物体和它的镜像的关系．对映异位二基团在非手性溶剂（不含手性中心的溶剂）中是等频的，也即是化学等价的；但在手性溶剂中，它们是异频的（anisochronous），此时它们不再是化学等价的。现以化合物（C2-9）为例：



其中 R′和 R″本为两个相同的基团，但为讨论方便，把它们标注不同以相互区别。从 R′的方向来观察剩下的三个取代基，按顺时针方向记其顺序是 X—R″—Y。但从 R″的方向来观察剩下的三个取代基，按顺时针方向记其顺序则是 X—Y—R′。所以在手性溶剂中 R′和 R″是异频的。二者共振频率差异的大小和 X、Y 二取代基的性质、所用的手性溶剂、核磁仪器的频率有关。

若分子中二相同基团不能通过对称操作而相互交换则称为非对映异位的（diastereotopic）。非对映异位的二基团无论在何溶剂中均是异频的，也即非化学等价的。它们有可能在一特定情况下偶然等频（accidentally isochronous），此时谱峰偶然性地重合。

2. 分子内存在着快速运动

常见的分子内运动有链的旋转、环的翻转（reversal）等。

由于分子内的快速运动，一些不能通过对称操作而交换的基团有可能成为化学等价的、等频的基团；但也不是两相同基团就一定能成为等频的基团。现以讨论链的旋转为例。在讨论链旋转时，采用 Newman 投影是很有效的。其表示法如图 2.10 所示。

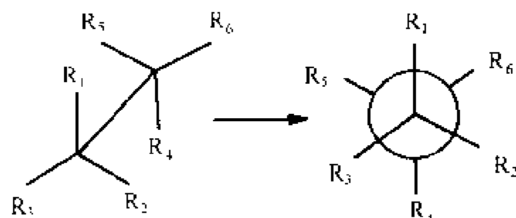


图 2.10 Newman 投影图

现以 Newman 投影来讨论分子的内旋转。考虑有 RCH_2—CXYZ。由于后面的碳原子连接了 X、Y 和 Z 三个不同的基团，前面的碳原子上连接的两个氢：H_A 和 H_B 无论怎样旋转却都是化学不等价的。

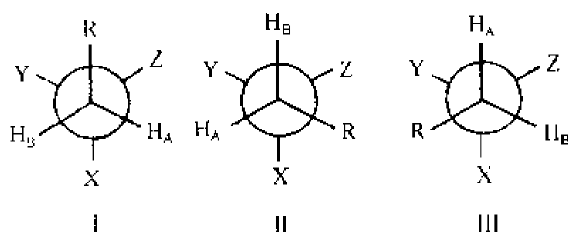


图 2.11 用 Newman 投影讨论分子的内旋转

我们从旋转的过程来考虑，分子经内旋转而到达 H_A、H_B、R 分别和 X、Y、Z 相重叠时，分子处于位能的极大值。分子处于这样位置的时间可忽略，即分子总处于Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ三种构象之一。因几个基团的空间关系，分子处在Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ构象的时间是不相同的，因此每种构象的分子数是不等的。对 H_A 和 H_B 来说，它们的化学位移是三种构象的加权平均值，即：

$$\delta(H_A) = P_{\mathrm{I}}\delta_{XZ} + P_{\mathrm{II}}\delta_{XY} + P_{\mathrm{III}}\delta_{YZ} \tag{2-15}$$

$$\delta(H_B) = P_{\mathrm{I}}\delta_{XY} + P_{\mathrm{II}}\delta_{YZ} + P_{\mathrm{III}}\delta_{XZ} \tag{2-16}$$

上列二式中：

P_{I}、P_{II}、P_{III}分别表示分子处于Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ构象的概率；

δ_{XY}、δ_{YZ}、δ_{XZ}分别表示氢原子处于 X、Y、Z 的某两个基团之间时的 δ 值。

由于 $P_{\mathrm{I}} \neq P_{\mathrm{II}} \neq P_{\mathrm{III}}$，因此 $\delta(H_A) \neq \delta(H_B)$。

当温度升高时，链的旋转速度加大，三种构象的分子数逐渐接近，但在实验条件下，难于达到其数目相等。即使三种构象的分子数相等，要仔细观察，H_A 和 H_B 也不是化学等价的。例如构象Ⅰ中 H_A 的化学环境并不和构象Ⅲ中的 H_B 的化学环境完全相

同。Ⅰ中的 H_A，一侧是 X、H；另一侧是 Z、R。Ⅲ中的 H_B，一侧是 X、R；另一侧是 Z、H。因此 H_A 和 H_B 仍然是化学不等价的。

从图 2.11 可知，如果把 R 换成 H，则三个氢是完全等价的，正因为如此，在分析核磁共振氢谱时，甲基上的三个氢总是在一处出峰。

环的翻转与上述讨论类似。如环己烷翻转（改变构象）时，直立氢和平伏氢交互变化，因此二者等频，谱图上只有一个信号。

3. 前手性 (prochirality)

在有机化合物中，若与某碳原子相连的四个基团互不等同时，该碳原子则是手性中心 (chiral center)。若某碳原子连有一对相同基团时，该碳原子则是前手性中心 (prochiral center)，该分子就具有前手性。事实上前面的讨论已涉及前手性，如化合物 (C2-7)、(C2-9)。

从一般情况考虑，为判断前手性中心上两个相同基团的关系，需用一个非手性试验基团进行取代试验。现命取代前化合物为 X/X，试验基团 T 取代后为 X/T 及 T/X。存在三种可能：

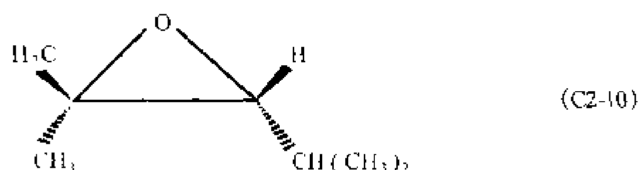
1）X/T≡T/X，即二者可以相互重叠，两个 X 是等位的。

2）X/T 与 T/X 成镜像关系，两个 X 是对映异位的。

3）X/T 与 T/X 是非对映异位的，两个 X 是非对映异位的。

由于取代试验繁琐、费时，有人提出如下简化方法[6]：

若分子存在对称面，且此对称面平分 XCX 角，两个 X 是对映异位的。(若存在分子内运动，则对每一种构象来说，都应存在平分 XCX 角的分子对称面)。若上述条件不满足，两个 X 是非对映异位的。化合物 (C2-7) 是对映异位的例子。化合物 (C2-10) 环上二甲基及异丙基上的两个甲基分别都是非对映异位的。



(C2-10)

4. 同一碳原子上相同二基团（或二核）化学等价性的考虑

上面讨论的是关于化学等价的定义、判断原则及方法等。下面将讨论一些具体情况。

因旋转，甲基上面三个氢（或三个相同基团）是化学位移等价的，因此现在讨论 CH_2（或同碳上两个相同基团）的化学等价性。

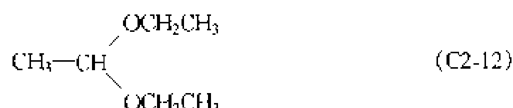
1）固定环上 CH_2 的两个氢不是化学等价的，在分析谱图时经常可见到。

2）单键不能快速旋转时，同碳上二相同基团不是化学等价的。最典型的例子即是化合物 (C2-11)。由于 C—N 单键具有部分双键性质，不能自由旋转，N 上两个甲基受到分子内不同的屏蔽作用，因此这两个甲基呈现两个峰（高温下则只出现一个峰）。



3）与手性碳相连的 CH_2 的两个氢不是化学等价的，图 2.11 即是其说明。

4）不与手性碳相连的 CH_2 可按前面所述的是否存在平分 XCX 角的分子对称面来讨论。需要说明的是："对称面原则"对研究前手性中心是普遍适用的，但若前手性中心与手性中心相连时，肯定不存在该对称面，因此有 3）。另一方面，前手性中心不与手性中心相连，两个 X 也可能是非对映异位的，如化合物（C2-12）中乙氧基中 CH_2 的两个氢。



由于 CH_2 上两个氢不等价，产生 AB 体系的四条谱线（参阅 2.4.1），它们再受邻位 CH_3 裂分，因此若无谱线重叠，此 CH_2 可观察到十六条谱线。

2.3.2 磁等价（magnetic equivalence）

两个核（或基团）磁等价必须同时满足下列两条件：

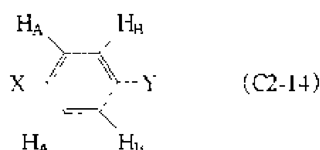
1）它们是化学等价的。

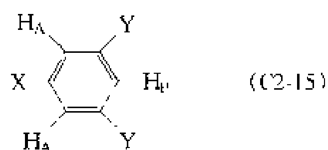
2）它们对任意另一核的耦合常数 J 相同（数值及符号）。

磁不等价的经典例子是（C2-13）。



从分子的对称性很容易看出两个 H 是化学等价的，两个 F 也是化学等价的。但以某一指定的 F 考虑，一个 H 和它是顺式耦合，而另一个 H 和它则是反式耦合，不符合上述第 2）条件，因此两个 H 化学等价而磁不等价。同理，两个 F 也是磁不等价的。由于两个氢磁不等价，其氢谱谱线数目超过 10 条。





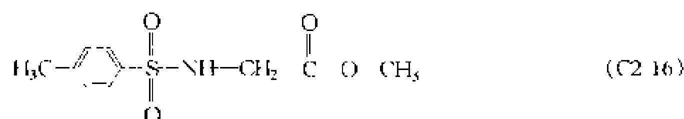
苯环对位取代衍生物（C2-14）中，H_A 和 $H_{A'}$ 是化学等价的，因分子通过二重轴（该二重轴通过两个取代基）旋转可相互交换。但它们对 H_B（或 $H_{B'}$）来说，一个是邻位耦合（耦合常数 ^3J），另一个是对位耦合（耦合常数 ^5J），因此它们是磁不等价的。但在对称三取代苯环（C2-15）中，H_A 及 $H_{A'}$ 化学等价且磁等价（设 X，Y 均非磁性核），因它们对 H_B 都是间位耦合，其耦合常数 ^4J 相同。

2.3.3 自旋体系（spin system）

1. 定义

相互耦合的核组成一个自旋体系。体系内部的核相互耦合但不和体系外的任何一个核耦合。在体系内部并不要求一个核和它以外的所有核都耦合。由上述可知体系与体系

之间是隔离的。以化合物（C2-16）为例：



H_3C—⟨苯环⟩— 是一个自旋体系，该体系内部的核都不与体系外的任何核有耦合作用。在体系内部，苯环上四个氢之间相互耦合；甲基的三个氢相互耦合（但因三个氢的 δ 值相同，它们之间的耦合分裂在谱图中表现不出来）；甲基的氢和苯环上邻碳氢的相互（长程）耦合（甲基与苯环上间位、对位的氢则无耦合作用）；因此甲基与苯环构成一个自旋体系，该分子的另外两个自旋体系是：—NH—CH_2—和—CH_3。

2．命名

1）化学位移相同的核构成一个核组，以一个大写英文字母标注。

2）几个核组之间分别用不同的字母标注，若它们化学位移相差很大，标注用的字母在字母表中的距离也大，反之亦然。如两个核组间 $\Delta\delta$ 大则标为 A 与 X，$\Delta\delta$ 小标为 A 与 B。

3）核组内的核若磁等价，则在大写字母右下角用阿拉伯数字注明该核组核的数目。

4）若核组内的核磁不等价则用上角标“′”加以区别。如一核组内有三个磁不等价核可以标为 AA′A″。

以前面所讨论过的 H_3C—⟨苯环⟩—S(=O)(=O)— 为例，该体系可标注为 $A_3MM'XX'$。

上述 1）、3）、4）项都十分明确。现对 2）作进一步讨论。

一个自旋体系内两个核组间相互（耦合）作用的强弱与它们化学位移值之差密切相关；或者更确切地说，当以赫兹为共同单位时，它们相互作用的强弱是以 $\Delta\nu/J$ 的数值来衡量的（此处 $\Delta\nu$ 是化学位移之差，以赫兹表示）。当 $\Delta\nu \gg J$ 时，两核组间的相互作用是弱的，理论计算时可忽略一些近似为零的项，其谱图的确也是简单的；反之当 $J \approx \Delta\nu$ 或 $J > \Delta\nu$ 时，两核组间的相互作用是强的，理论计算时不能近似处理，其谱图峰组复杂。强耦合的两核组以 A、B 表示，弱耦合的两核组则以 A、X 表示。具体以何种 $\Delta\nu/J$ 数值来划分，没有统一的规定。$\Delta\nu/J > 6$ 可认为是弱耦合作用。

2.3.4 核磁谱图的分类

核磁谱图分为一级谱图（first-order spectra）和二级谱图（second-order spectra）。

一级谱图可用 $n+1$ 规律分析（对于 $I \neq 1/2$ 的原子核则应采用更普遍的 $2nI+1$ 规律）。$n+1$ 规律不适用于二级谱。产生一级谱的条件为：

1）$\Delta\nu/J$ 大，至少应大于 6。

2）同一核组（其化学位移相同）的核均为磁等价的。这一条件甚至比 1）更重要。化合物（C2-13）的两个氢是磁不等价的，因此其谱图不是一级谱。

一级谱具有下列特点：

1）峰的数目可用 $n+1$ 规律描述。但要注意这 n 个氢与所讨论的氢应是磁等价的，

即只有一个耦合常数。若所讨论的核组所相邻的 n 个氢存在两个耦合常数 J_1 及 J_2，其对应核数分别为 n_1 及 n_2（$n_1+n_2=n$），则此时所讨论的核组具有（n_1+1）（n_2+1）个峰。其余类推。

2）峰组内各峰的相对强度可用二项式展开系数近似地表示（参阅 1.3）。

3）从图可直接读出 δ 和 J。峰组中心位置为 δ。相邻两峰之间距离（以赫兹计）为 J。

不能同时满足产生一级谱的二条件时，则产生二级谱。二级谱与一级谱的区别为：

1）一般情况下，峰的数目超过由 $n+1$ 规律所计算的数目。

2）峰组内各峰之间相对强度关系复杂。

3）一般情况下 δ、J 都不能直接读出。因此必须对常见二级谱进行讨论。

2.4 几种常见的二级谱体系

本节从自旋体系的角度讨论几种常见的二级谱。下一节将对几种常见官能团的复杂谱图进行分析。

对二级谱的分析属于核磁共振波谱学的重要内容。60 年代中期已有几部专著[7,8]系统地运用量子力学计算了多种自旋体系，本书将直接借助一些结论用以分析下述几个自旋体系，但同时仍将尽可能地帮助读者加深对有关物理概念的理解。

近年来出售的核磁波谱仪一般都配有模拟谱的程序，因此本书讨论的内容限于几种较简单的二级谱。事实上，它们也是在实际工作中最经常遇见的。

2.4.1 AB 体系

AB 体系经常可见，如环上孤立的 CH_2、二取代乙烯、四取代苯等。

AB 体系的能级图类似于 AX 体系能级图（图 1.3），但能级 2、3 的波函数都是由 $\alpha\beta$ 和 $\beta\alpha$ 线性组合而成的。

AB 体系谱图如图 2.12 所示。AB 体系各参数间有如下关系：

$$J_{AB}=\nu_1-\nu_2=\nu_3-\nu_4 \tag{2-17}$$

$$\begin{aligned}\Delta=\delta_{AB}=\delta_A-\delta_B&=\sqrt{D^2-J^2}\\&=\sqrt{(\nu_1-\nu_3)^2-(\nu_1-\nu_2)^2}\\&=\sqrt{(\nu_1-\nu_4)(\nu_2-\nu_3)}\end{aligned} \tag{2-18}$$

$$\frac{I_2}{I_1}=\frac{I_3}{I_4}=\frac{D+J}{D-J}=\frac{\nu_1-\nu_4}{\nu_2-\nu_3} \tag{2-19}$$

式中 I 为峰的强度。

从（2-19）式知，内侧峰（2 和 3）总比外侧峰（1 和 4）高，只有当 $\delta_{AB}\gg J_{AB}$，外侧峰和内侧峰才能近似等高。所以二氢核形成 AX 体系是很罕见的（二异核则形成 AX 体系）。

从（2-18）式知 $D^2>J^2$ 所以高场（或低场）一侧相邻二谱线距离一定为 J，J 不可能为 1、3（或 2、4）间的距离。这个结论从下图也可以看出来。

从图 2.13 可清楚看出，随着 $\Delta\nu/J$ 的减小，谱图从一级谱图（AX 体系）过渡到二

级谱图，但当 $\Delta\nu=0$ 时，变成一条谱线。这种变化趋势以及 $\Delta\nu=0$ 时众多谱线会变成一条谱线这一事实，对所有其它自旋体系也都是适用的。

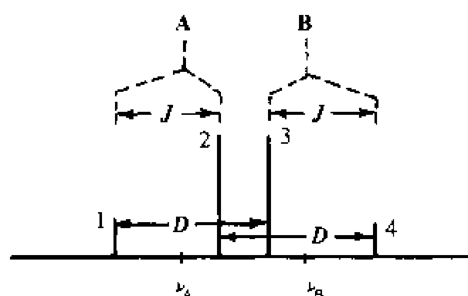


图 2.12 AB 体系

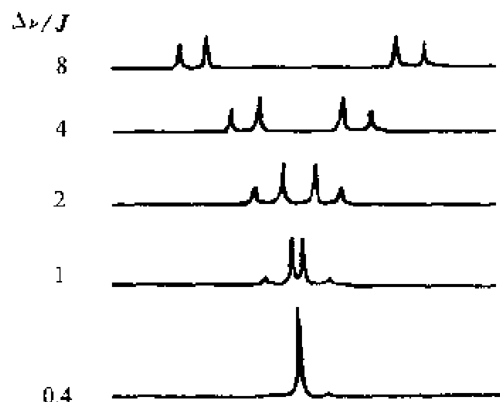


图 2.13 AX 到 AB 及趋向 A_2 的变化

2.4.2 AB_2 体系

AB_2 体系见于苯环对称二取代、吡啶环对称二取代、—CH—CH_2-- 等。

AB_2 的能级图如图 2.14 所示。

核磁共振能级间跃迁的选律为：1）$\Delta m=\pm1$；2）跃迁前后波函数的对称性不改变。

AB_2 体系可能发生的跃迁如图 2.14 中的各联线所示，由此可知有九条谱线。其中④→③为综合谱线，强度低。

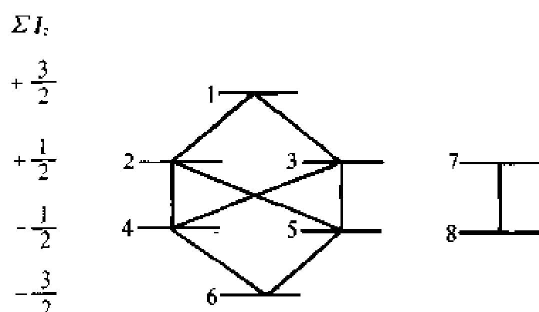


图 2.14 AB_2 体系能级图

AB_2 体系的谱图如图 2.15 所示，图中 $\nu_A>\nu_B$，如果 $\nu_A<\nu_B$，则只需将该图旋转 180°，使图的左、右两侧交换即可。此时标号亦需相应更换。

AB_2 体系谱线间有以下关系：

$$\nu_1-\nu_2=\nu_3-\nu_4=\nu_6-\nu_7 \quad (2\text{-}20)$$

$$\nu_1-\nu_3=\nu_2-\nu_4=\nu_5-\nu_8 \quad (2\text{-}21)$$

$$\nu_3-\nu_6=\nu_4-\nu_7=\nu_8-\nu_9 \quad (2\text{-}22)$$

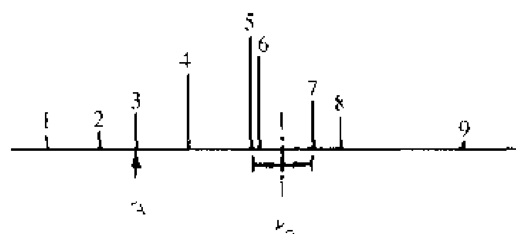


图 2.15 AB_2 体系

第 5、6 两线往往很靠近。如图 2.16 所示。

又，

$$\delta_A = \nu_3 \tag{2-23}$$

它对应图 2.14 中两个反对称波函数能级（7，8）间的跃迁。

$$\delta_B = \frac{1}{2}(\nu_5 + \nu_7) \tag{2-24}$$

$$J_{AB} = \frac{1}{3}[(\nu_1 - \nu_4) + (\nu_6 - \nu_8)] \tag{2-25}$$

(2-25) 式可用下列叙述帮助记忆：$\nu_1 - \nu_4$ 表示 A 的谱线分裂宽度；$\nu_6 - \nu_8$ 近似为 B 的谱线分裂的宽度（因第 6 线经常很接近第 5 线，第 9 线是综合谱线且一般强度很弱）；现在相互耦合的核共三个，故前面除以 3。

掌握 AB_2 体系的解析方法对推测结构是很有用的。以图 2.16 为例，从谱图形状可知它为 AB_2 体系。从峰组处于较低场位置可知该化合物为对称二取代吡啶衍生物。按式（2-25）可算出 $J \approx 8$Hz，这与吡啶环 3-、4-位（或 4-、5-位）氢的耦合常数对应，因此可知该化合物在吡啶环上 3-、4-、5-位有三个相邻的氢，这就可加速推测结构的进程。

AB_2 体系是介于 A_3 和 AX_2 体系之间的体系。

2.4.3 AMX 体系

AMX 体系是最简单的三核体系。

AMX 体系的谱图是一级谱，如图 2.17 所示。三个 δ 和三个 J 可从谱图直接读出。

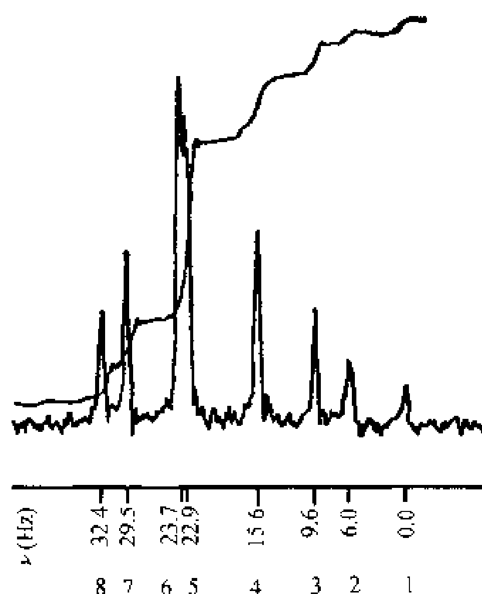
2.4.4 ABX 体系

ABX 体系是很常见的二级谱体系。AB_2 体系常要求分子有对称性，AMX 体系要求三个核的化学位移相差较大，它们都不如 ABX 体系常见。

解析 ABX 体系谱图的方法已有数种，为便于读者掌握，现采用下述方法。

ABX 体系能级图如图 2.18 所示。

在 ABX 体系中 A、B 的化学位移相近，它们之间有强耦合作用。X 的化学位移与 A、B 相距较远，故 X 与 A、B 的耦合弱。因此，可以把 ABX 体系的分子按 X 核的自旋取向分为两种：一种分子的 X 核为 α 状态，另一种分子



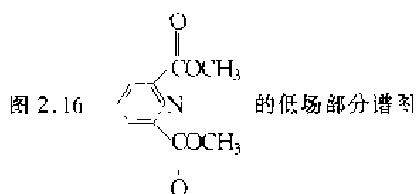


图 2.16 （结构式）的低场部分谱图

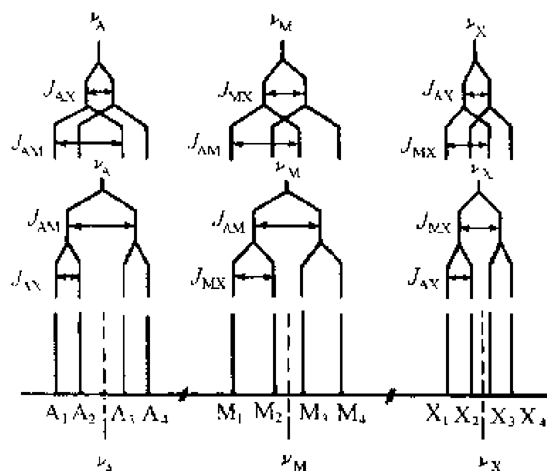


图 2.17 AMX 体系

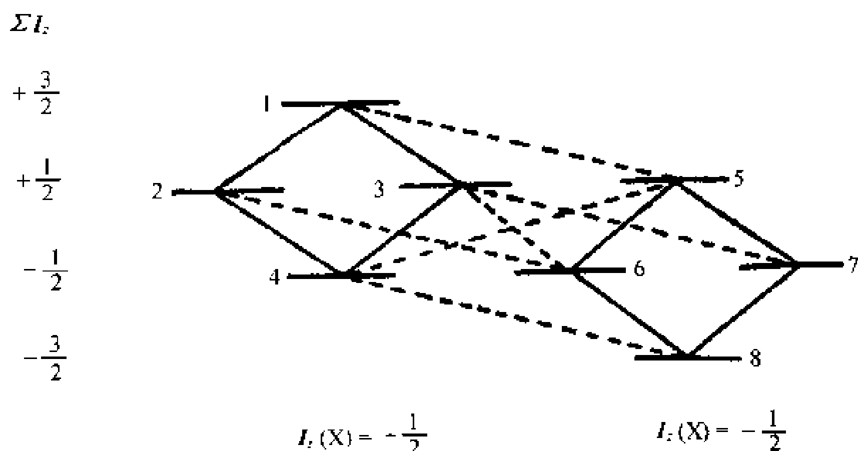


图 2.18 ABX 体系能级图

的 X 核为 β 状态。从能级图看，ABX 能级分成两个 ab 体系（1、2、3、4 与 5、6、7、8 能级），各自对应一个 I_z。而 1—5、2—6、3—7、4—8 之间的跃迁则属于 X 的跃迁。4—5、3—6 之间的跃迁则产生综合谱线。（综合谱线一般强度都较低）。

从能级图的分析我们不难了解 ABX 体系的谱图由两部分组成：AB 部分为八条谱线，是两个 ab 体系峰组（称为亚谱，Subspectra）。X 部分为四条较强的谱线和两条较弱的综合谱线。现先讨论 AB 部分，图 2.19 为一例子。

图 2.19 显示某饱和脂肪链结构单元构成的 ABX 体系的 AB 部分。从高场往低场方向（也就是从低频往高频方向）将八条谱线进行标注。1，3，5，7 和 2，4，6，8 分别构成两个 ab 体系亚谱，各以“X”和“O”表示。这样的划分是基于“AB”体系的特征，具体说来是：

① 四个等间距：1—3，5—7，2—4，6—8。

② 两两等高：1，7；3，5；2，8；4，6。

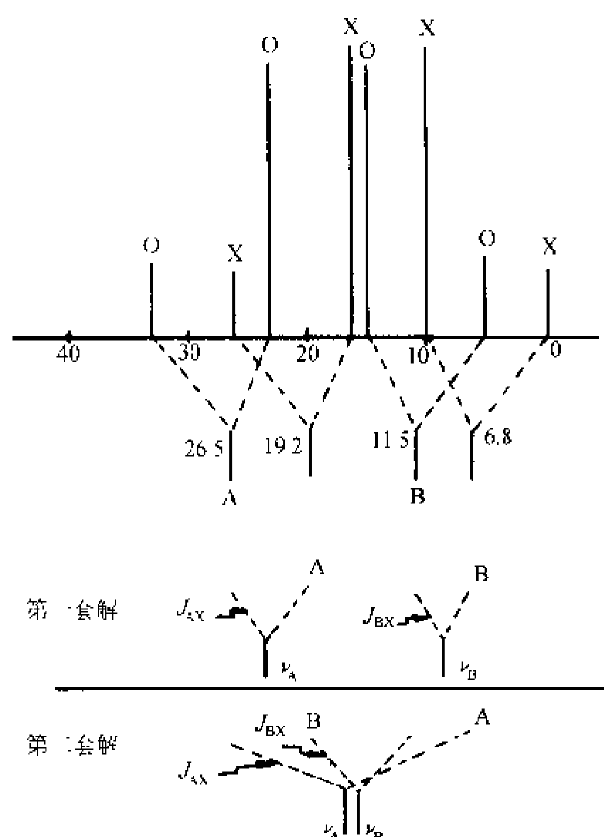


图 2.19　ABX 体系的 AB 部分

③ AB 体系中若 δ_{AB}较小，则其内侧峰较高，而其外侧峰则较低。

为简化计算，便于表明谱线间的相互关系，图 2.19 采用了一套简化的数据，并以赫兹作刻度。

A、B 之间只有一个耦合常数 J_{AB}，它在两个亚谱中都反映出来了，即上述的四个等间距，10Hz。

因两个亚谱分别对应一种 X 核的自旋状态，即分别对应总分子数的一半。无论是 A 还是 B，都要涉及两个亚谱，也就是说两个亚谱均由 A 的一对谱线及 B 的一对谱线构成。注“O”的 ab 体系谱线跨距较大，它相应的参数在右下角标以“+”。反之，注“X”的 ab 体系的参数则在其右下角标以“−”。

按（2-18）式，可对这两个 ab 亚谱求出 ν_{a+}，ν_{b+}；ν_{a-}，ν_{b-}。它们即是 26.48，11.52；19.24 和 6.76Hz。

我们可以令 26.48Hz 属于 A，则 11.52Hz 一定属于 B。剩下的 19.24 和 6.76Hz 的归属则有两种可能：

1）J_{AX}与J_{BX}同号，ν_{a+}和ν_{a-}属于 A；ν_{b+}和ν_{b-}属于 B，因此

$$\nu_A = \frac{1}{2}(\nu_{a+} + \nu_{a-}) \tag{2-26}$$

$$|J_{AX}| = |\nu_{a+} - \nu_{a-}| \tag{2-27}$$

$$\nu_B=\frac{1}{2}(\nu_{b+}+\nu_{b-}) \tag{2-28}$$

$$J_{BX}'=|\nu_{b+}-\nu_{b-}| \tag{2-29}$$

代入现在的具体数值有：

$$\nu_A=22.86\text{Hz} \qquad \nu_B=9.14\text{Hz}$$

$$J_{AX}=7.24\text{Hz} \qquad J_{BX}=4.76\text{Hz}$$

按惯例，ν_A，ν_B 应根据谱仪工作频率及 0Hz 处的起点，换为以 ppm 表示的数值，现从略。

2）J_{AX}与 J_{BX}异号，ν_{a+}和 ν_{b-}属于 A，ν_{a-}和 ν_{b+}属于 B。因此，

$$\nu_A=\frac{1}{2}(\nu_{a+}+\nu_{b-}) \tag{2-30}$$

$$|J_{AX}|=|\nu_{a+}-\nu_{b-}| \tag{2-31}$$

$$\nu_B=\frac{1}{2}(\nu_{a-}+\nu_{b+}) \tag{2-32}$$

$$|J_{BX}|=|\nu_{a-}-\nu_{b+}| \tag{2-33}$$

代入现在的具体数值有：

$$\nu_A=16.62\text{Hz} \qquad \nu_B=15.38\text{Hz}$$

$$J_{AX}=19.72\text{Hz} \qquad J_{BX}=7.72\text{Hz}$$

对于目前这个例子来说，从饱和脂肪链的结构单元即可否定第二套解，因为不可能有高达 19.72Hz 的耦合常数。对于一般情况来说，选哪一套解需要确定 J_{AX}和 J_{BX}的相对符号。在实际谱图解析时，我们先确定 J_{AX}与 J_{BX}的相对符号，直接算出一套解。

J_{AX}与 J_{BX}相对符号的确定决定于对 X 部分谱线强度的分析。X 部分的谱线为以 ν_X 为中心的三对谱线，两对强的（属于 X）和一对弱的（综合谱线）。这两对强的谱线对应着两个距离（每对强的谱线对应一个距离）。

现在重新观察两个 ab 亚谱，命$\bar{\nu}_+$为注“O”的亚谱四条谱线的平均位置（它也等于 ν_{a+}与 ν_{b+}的平均位置）；命$\bar{\nu}_-$为“X”的亚谱四条谱线平均位置（它也等于 ν_{a-}与 ν_{b-}的平均位置）；命“O”的亚谱的第一，第三线跨距为 P（即图 2.19 中的 $6-0=6$Hz）；“X”的亚谱的第一、第三线跨距为 Q（即图 2.19 中的 $7-2=5$Hz）。

X 部分的两对强谱线相应有两个间距，其中一个间距为 $2|\bar{\nu}_+-\bar{\nu}_-|$，它亦是 $|J_{AX}+J_{BX}|$。这个间距总是能够找到的。

若 X 部分两对强谱线强度相近，其中一对强谱线间距为 $2|\bar{\nu}_+-\bar{\nu}_-|$，另一对强谱线间距为 $P-Q$，而 $P+Q$ 则对应着一对弱谱线，在上述情况下，取 J_{AX}与 J_{BX}为同号的解。若 X 部分两对强谱线的强度有很明显的差别，$P+Q$ 所对应的一对谱线又具有相当的强度，此时取 J_{AX}与 J_{BX}为异号的解。

上面所述 ABX 体系两套解分别对应 J_{AX}与 J_{BX}同号或异号，这是最常见的情况。两套解的 J_{AX}与 J_{BX}都为同号，或者都为异号，也是可能的[G1]。若两套解的 J_{AX}与 J_{BX}都为同号（或者都为异号），两套解的 J_{AX}或 J_{BX}的绝对值变化较大。此时，有关官能团中氢核间相互耦合的 J 值变化范围可帮助选取正确的解。

2.4.5 ABC 体系

ABC 体系的能级图外形与 AMX 体系类似，但$\sum I_z=-\frac{1}{2}$的三个能级的波函数不是基积波函，$\sum I_z=\frac{1}{2}$的三个能级与之类似。因原来 AMX 体系的三个禁戒跃迁现在可以发生（但它们是综合谱线，强度仍低），所以 ABC 体系是十五条谱线。从前面几个体系的讨论可以推测：由于三个核化学位移都靠近，所以，十五条谱线强度的分布是中间高，两侧低；若三个核化学位移完全一样，就成为 A_3 体系，三个核将只产生一条谱线。

2.4.6 AA′BB′体系

苯环的对称二取代（不同基团的对位取代、相同基团的邻位取代）及 $>CH_2-CH_2<$ 均可形成 AA′BB′体系。

AA′BB′体系谱图的特点为左右对称，见图 2.20。



图 2.20 邻二氯苯 ^{1}H NMR 谱

邻二氯苯是 AA′BB′体系的一个例子。它有对称的多条谱线，可用作调节仪器分辨率的样品。

2.5 常见的一些复杂谱

在 2.4 节中，从自旋体系的角度讨论了一些常见的二级谱；但分析核磁谱图的直接对象是官能团。遗憾的是对于一些常见官能团的谱图，一般的核磁专著未进行系统、深入的分析，这对培养或提高分析谱图的能力是不利的。本节将对一些常见官能团的谱图进行讨论，以提高分析谱图的能力。

2.5.1 取代苯环

1. 单取代苯环

在谱图的苯环区内，从积分曲线得知有五个氢存在时，由此可判定苯环是单取代的。

从2.3节我们知道，核磁谱图的复杂性决定于 $\Delta\nu/J$。随取代基的变化苯环的耦合常数改变并不大，因此取代基的性质（它使邻、间、对位氢的化学位移偏离于苯）决定了谱图的复杂程度和形状。Chamberlain[9]提出了苯环分别被两类取代基取代后苯环上剩余氢的谱峰形状的分析。本书作者结合苯环取代基的电子效应，综合分析苯环上剩余氢的谱峰的峰形及化学位移，并明确地提出三类取代基的概念，以此来讨论取代苯环的氢谱时，能迅速地判别谱图类型从而确定苯环上的可能取代基团，效果很好，现论述如下：

1）第一类基团是使邻、间、对位氢的 δ 值（相对于未取代苯）位移均不大的基团［参阅表2.8及（2-12）式］。属于第一类取代基的有：$-CH_3$，$-CH_2-$，$-CH<$，$-CH=CHR$，$-C\equiv CR$，$-Cl$，$-Br$ 等

由于苯环上剩下的邻、间、对位氢的化学位移值差别不大，它们的峰拉不开，总体来看是一个中间高、两边低的大峰（当用高场谱仪时，谱峰可以拉开）。

2）第二类基团是有机化学中使苯环活化的邻、对位定位基，这类基团是含饱和杂原子的基团。由于饱和杂原子的未成键电子对和苯环的离域电子有 p-π 共轭作用，苯环被活化，特别是邻、对位氢，电子密度有明显的增高。从有机化学的角度来看，就是苯环上的邻、对位氢易进行亲电反应；从核磁共振的角度来看就是邻、对位氢因电子密度增高，其谱峰有较大的高场位移。间位氢也有高场位移，但移动幅度小。因此苯环上剩余的五个氢的谱峰分成了两组：较高场的邻、对位三个氢的峰组和相对低场的间位二氢的峰组。间位氢两侧都有氢，因而显示 ^3J 引起的三重峰。^4J，^5J 会产生进一步的细微分裂，但我们着重观察 ^3J 引起的裂分。

属于这类取代基的有：$-OH$，$-OR$，$-NH_2$，$-NHR$，$-NR'R''$等。

3）第三类取代基是有机化学中使苯环钝化的间位定位基。这类基团是含不饱和杂原子的基团。它们与苯环形成大的共轭体系，但由于杂原子的电负性，苯环电子密度降低，尤其是邻位。因此苯环乘下五个氢的谱峰都往低场移动而对位二氢移得最多。因而在核磁共振氢谱上苯环区的相对低场处，显示因 ^3J 引起的双峰，由此判断第三类取代基的存在。

属于第三类取代基的有：$-CHO$，$-COR$，$-COOR$，$-COOH$，$-CONHR$，$-NO_2$，$-N=NR$ 等。

在判断三类取代基时，需注意：

① 集中于 ^3J 引起的耦合裂分的峰形分析；

② 结合 δ 值进行考虑。

2. 对位取代苯环

对位取代苯有二重旋转轴。苯环上剩余的四个氢构成 AA′BB′体系。如前所述，其

谱图应当是左右对称的。

由于苯环上仅余隔离的两对相邻氢，因此它们的谱图远比同是 AA′BB′体系的相同基团邻位取代苯环谱图简单。对位取代苯环谱图具有鲜明的特点，是取代苯环谱图中最易识别的。它粗看是左右对称的四重峰，中间一对峰强，外面一对峰弱，每个峰可能还有各自小的卫星峰（以某谱线为中心，左右对称的一对强度低的谱峰）。

解析此类谱图时需注意下列两点：

1）若取代基和其邻位二氢有长程耦合（如 CH_3—苯环—X，苯环上 CH_3 邻位的两个 H），则长程耦合使谱线半高宽加大，高度减低。这在谱图相应的一侧会反映出来。

2）若两个取代基性质相近（如羟基和甲氧基）则两对化学位移等价氢的 δ 值相近，此时谱图类似于图 2.13 中 δ 值很相近的 AB 体系的谱图，即中间二谱线强度高、距离近，外侧二峰强度很低。当苯环上两对氢的 δ 值逐渐靠近时，外侧二峰逐渐消失。

3．邻位取代苯环

1）相同基团邻位取代，此时形成典型的 AA′BB′体系。其谱图左、右对称。它的谱图一般比脂肪族 X—CH_2—CH_2—Y 的 AA′BB′体系谱图复杂（当然，脂肪族 AA′BB′和苯环 AA′BB′体系二者化学位移相差很大，它们不可能混淆，上面仅是从谱图的形状进行比较）。

2）不同基团邻位取代，此时形成 ABCD 体系，其谱图很复杂。因单取代苯环分子保持有对称性；在二取代苯环中，对位、间位取代的谱图比邻位取代简单；多取代则使苯环上氢的数目减少，从而谱图得以简化，因此不同基团邻位取代苯环具有最复杂的苯环谱图。

如果两个取代基性质差别大（如分属第二、第三类取代基），或二者性质差别虽不很大，但仪器的频率高（这是仪器发展方向，使用高频仪器的机会越来越多），苯环上四个氢近似于 AKPX 体系，即每个氢的谱线可解析为首先按 ^3J 裂分（两侧邻碳上有氢者粗看为三重峰，一侧邻碳上有氢者粗看为双重峰），然后再按 ^4J、^5J 裂分（耦合裂分的距离按 ^3J，^4J，^5J 顺序递减）。

4．间位取代苯环

相同基团间位取代，苯环上四个氢形成 AB_2C 体系，若二基团不同则形成 ABCD 体系。

间位取代苯环的图谱一般也是相当复杂的，但两个取代基团中间的隔离氢因无 ^3J 耦合，经常显示粗略的单峰。当该单峰未与别的峰组重叠时，由该单峰可以判断间位取代苯环的存在。当该单峰虽与别的峰组重叠，但从中仍然看出有粗略的单峰时，由此仍可估计间位取代苯环的存在。

5．多取代苯环

苯环上三取代时，苯环上所余三个氢构成 AMX 或 ABX、ABC、AB_2 体系。苯环上

四取代时，苯环上所余二氢构成 AB 体系。五取代时苯环上所余孤立氢产生不分裂的单峰。

综上所述，对苯环谱图的分析归纳为下列要点：

1）取代基可分为三类。它们对其邻位、间位、对位氢的化学位移影响不同。

2）苯环上剩余的氢之间 δ 值相差越大，或所用核磁仪器的频率越高，其谱图越可近似地按一级谱分析，反之则为典型的二级谱。

3）当按一级谱近似分析时，^3J 起主要作用，所讨论的氢的谱线主要被其邻碳上的氢分裂。

2.5.2 取代的杂芳环

由于杂原子的存在，杂芳环上（相对杂原子）不同位置的氢的化学位移已拉开一定距离，取代基效应使之更进一步拉开，因此取代的杂芳环的氢谱经常可按一级谱图近似分析；但分析谱图时，需注意耦合常数的数值和所讨论的氢相对杂原子的位置有关（参阅表 2.11）。另外需要提醒的是，任意两个氢之间的耦合常数会在这两个氢的峰组中都反映出来。

取代吡啶的例子将在 2.9 节中例二阐述。

2.5.3 单取代乙烯

单取代乙烯烯键上的氢之间存在着顺式、反式、同碳耦合，它们同取代的烷基还有 ^3J 及长程耦合，因此，谱线很复杂（比两侧都有取代的乙烯复杂）。

现以 $\mathrm{X{-}CH_2(H')C{=}C(H'')H'''}$ 为例。通常，H′的谱线为 12 重峰，可采用一级谱近似分析。我们可把它的 12 重峰标为 d×d×t（或 d，d，t）。一个 d 表示因 H″的反式耦合，形成一个双重峰（doublet）。另一个 d 表示因 H‴的顺式耦合，每条谱线将被进一步分裂为两条谱线。t 表示因 CH_2 的 ^3J 耦合，每条谱线被进一步分裂为三重峰。因此，把它们标注为四组三重峰可使谱图清楚、明瞭。从任意一个三重峰中可找到 ^3J 数值，从四组三重峰的中心可找到 $J_{反}$，$J_{顺}$。

因存在几个耦合常数，H″和 H‴的谱线是复杂的。可对 H″和 H‴具体分析：1）H″和 H‴各自被 H′裂分为二重峰，$J_{反}$ 及 $J_{顺}$ 具有较大的数值；2）H″和 H‴之间的耦合常数 ^2J 具有较小的数值；3）H″或 H‴和 CH_2 之间的长程耦合常数 ^4J 较小；因此主要由 $J_{反}$ 和 $J_{顺}$ 决定了 H″和 H‴谱线的分布，而 $J_{反}$ 和 $J_{顺}$ 形成的两组双重峰中常有两峰很靠近，因此 H″和 H‴的谱线粗看是三重峰（参阅 2.9 例题）。

2.5.4 正构长链烷基

饱和长碳链也是常可遇见的结构单元。其通式为 X—$(CH_2)_n$—CH_3。在常见的有机化合物中，各种取代基相对烷基而言都是吸电子的，因此 X 的 α-位 CH_2 的谱峰移向低场；β-位 CH_2 的谱峰亦移向低场，但移动距离较前者小得多。位数更高的 CH_2 化学位移很相近，在 $\delta\approx1.25$ppm 处形成一个粗的单峰。因它们 δ 值相差很小，而 $^3J\approx6-7$Hz，因此形

成强耦合体系，峰形是很复杂的，只因其所有谱线集中，故粗看为一单峰。

按 $n+1$ 规律预测，端甲基相邻 CH_2，应呈现三重峰。但如上所述，连接端甲基的 CH_2 与若干个 CH_2 的 δ 值很靠近，形成一个大的强耦合体系，因此把 CH_3 和其相邻的 CH_2“划”出来单独考虑耦合裂分是不正确的，应统一考虑 CH_3 及若干个 CH_2 所形成的强耦合体系。由于这个原因，端甲基的三重峰是畸变的，左外侧峰钝，右外侧峰很不明显。这种现象沿用了早期的命名——“虚假”耦合，或称“虚假”长程耦合（virtual long-range coupling）。它的意思是好象端甲基和其 α-CH_2 以外的氢也有耦合关系一样，实际上 ^4J、^5J 都是等于零的，故称为虚假耦合。这种叫法并不妥当。

虚假耦合不限于长碳链，图 2.21 也是一个例子。其中 CH 不显示五重峰（它的两侧共有两个 CH_2，$n=4$），而是显示一个钝而宽的峰；这是因为与该 CH 相邻的几个 CH_2 形成了强耦合体系，因此不能把两个 α-CH_2 单独“划”出来考虑对 CH 的耦合分裂。

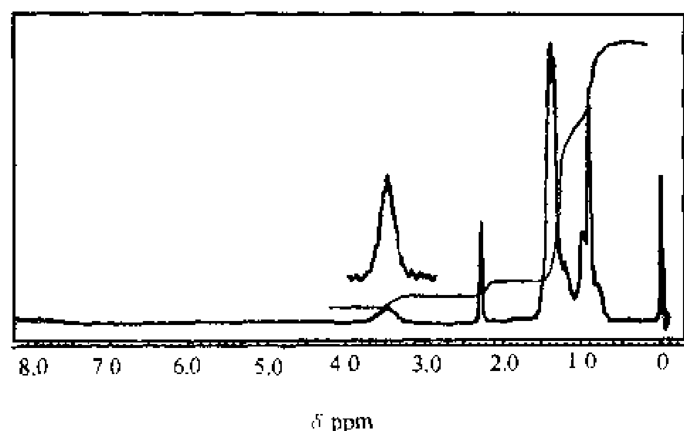


图 2.21　$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 氢谱

只要存在强耦合体系，就可能表现出虚假耦合，脂肪氢、芳香氢都有可能找到虚假耦合的例子。虚假耦合不仅可能表现为峰形的畸变，也可能表现为谱线分裂数目及裂距的“异常”。下面是一说明。

今有一个 $-CH_a-CH_b-CH_c-$ 体系。相邻碳上两个氢存在着 ^3J 耦合，但 H_a 和 H_c 之间的耦合常数为零。图 2.22 描述了 δ_a 和 δ_b 逐渐接近时，三个氢的谱线的变化（计算所得结果）。当 δ_a 与 δ_b 相差较大（$\delta_a-\delta_b$ 约为 J_{ab} 的三倍时），每个氢的谱线的数目尚可由 $n+1$ 规律计算（a）。当 δ_a 与 δ_b 靠近时，各个氢的谱线数目有了变化，由于 H_a 和 H_b 已是强耦合体系，H_c 和 H_a 明显出现进一步分裂，好象它们之间存在着耦合关系一样（b）。当 δ_a 与 δ_b 进一步靠近时，三个氢形成类似于 ABX 体系的谱图，从图中可清楚地看到一组四重峰，另外一组四重峰中心二峰已重合，外侧二峰因强度很低而未能显示，H_c 的裂分间距与前面相比明显发生变化（c）。当 δ_a 与 δ_b 相等时，H_c 呈现三重峰（d），好象它相邻两个磁等价的氢一样（但应注意到其裂距不是原来的 ^3J，且三重峰外侧还有一对强度很低的峰）；H_a 与 H_b 的部分，谱线似乎简单，这叫假象简单图谱（deceptively simple spectra）。

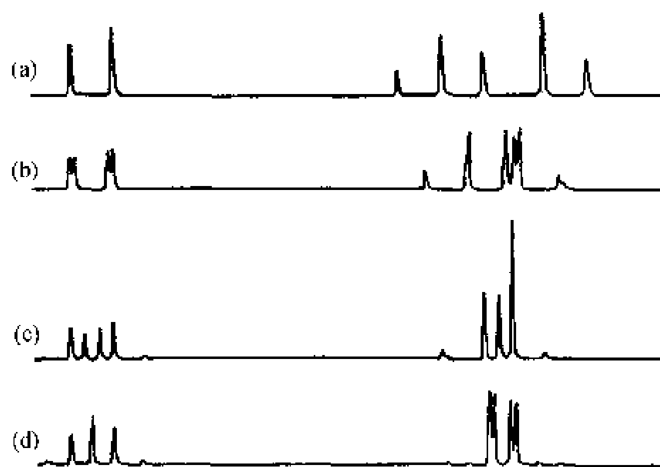


图 2.22 关于虚假耦合的说明

当采用高频谱仪时，虚假耦合的现象常减弱或消失。

2.6 辅助谱图分析的一些方法

在2.5节中论及了一些常见官能团谱图的分析，在本节则叙述使谱图简化的一些方法。

2.6.1 使用高频仪器

在2.3中我们已讨论了 $\Delta\nu/J$ 决定了谱图的复杂程度。J 的数值反映了核磁矩间相互作用能量的大小，它是分子所固有的属性，不因作图条件的改变而改变。化学位移之差以ppm计，是不随仪器的频率而改变的；但以赫兹计的 $\Delta\nu$ 确与仪器的频率成正比。$\Delta\delta$ 若为0.1ppm，在60MHz的仪器所画的谱图上，它相当于6Hz；在400MHz的仪器所画的谱图上，它相当于40Hz。设 $J=6$Hz，用60MHz仪器作图，得到的是二级谱（$\Delta\nu/J=1$）；用400MHz仪器作图，所得谱图近似为一级谱（$\Delta\nu/J=40/6\approx7$）；因此谱图大为简化。

使用高频仪器，在简化谱图的同时，谱线信噪比也大为改善。因 $\Delta E\propto\nu$，若 ν 上升，ΔE 将增大，再按（1-27）式，Δn 亦将增大。从这个角度考虑，信号强度和 ν 成正比；从电子学线路的信号检测可知，信号强度也和 ν 成正比；所以总的结果，从理论上考虑，信号强度和 ν^2 成正比。实际上达不到理论值，信号强度只能和 $\nu^{1.5}$ 成正比。

由于上述二原因，不断提高核磁谱仪磁场的强度（采用超导磁体），相应地采用高频电磁波，是仪器制造的重要发展方向。

2.6.2 重氢交换

重氢交换最经常使用重水 D_2O。

与氧、氮、硫相连的氢是活泼氢，在溶液中它们可以进行不断的交换。交换反应速

度的顺序为OH>NH>SH。如果样品分子含有这些基团，在作完谱图后滴加几滴重水，振荡，然后重新作图，此时活泼氢已被氘取代，相应的谱峰消失，由此可以完全确定它们的存在。

虽然醇、酚、羧基、胺、芳胺等因氢键的作用，其 δ 值与作图条件有关，但它们的 δ 值各自都有一定的变化范围，再加上峰形可能有所不同，因此可以相互区分。胺基除有时显示尖锐峰形外，常显示较钝的峰形，除交换反应速度不够快而外，这与 ^{14}N 的四极矩也有关系（将在2.8节讨论)。羟基常显示尖锐峰形。

重氢氧化钠NaOD可以把羰基的 α-氢交换掉，应用此法，犹如2.7节中的自旋去耦，可帮助推断结构。

2.6.3 介质效应

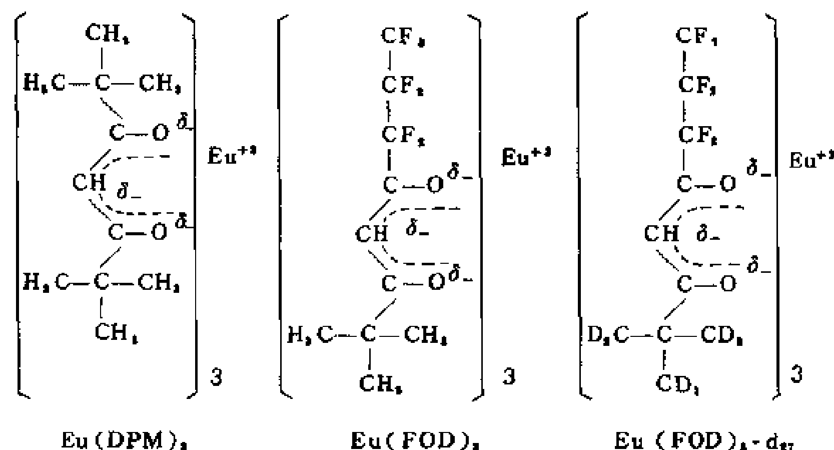
苯、乙腈等分子，它们具有强的磁各向异性。在样品溶液中加入少量此类物质，它们会对样品分子的不同部位产生不同的屏蔽作用。在核磁测定时，最常采用氘代氯仿 $CDCl_3$ 作为溶剂（因其价廉、极性适中)。若这时有些峰组相互重叠，可滴加少量氘代苯 C_6D_6，重叠的峰组有可能分开，从而简化了谱图。

2.6.4 位移试剂

位移试剂（shift reagents）是在1969年发现的，以后其应用发展很快。

位移试剂最常用镧系元素铕Eu或镨Pr与 β-二酮的络合物。铕的络合物较镨用得更多。

以Eu为例，作为位移试剂的络合物的缩写名称及结构式如下：



位移试剂和样品分子形成络合物。金属离子的未配对电子有顺磁矩，它通过空间作用到样品分子的各个有磁矩的原子核。这种名为赝接触作用（pseudo-contact interaction）的大小与 $(3\cos^2\theta-1)/r^3$ 成正比。r 为该金属离子到所讨论的核之间的距离，θ 为电子顺磁矩的有效对称轴与距离矢量 r 之间的夹角。所以这种作用随空间距离的增加衰减很快，也和角度 θ 有关。位移试剂（本身是络合物）和样品分子形成复合物的作用点处的官能团（如样品中的羟基、胺基）的化学位移的变化则最大。

$Eu(DPM)_3$ 是首先报道并商品化的位移试剂。它对不同官能团的作用如表 2.12 所示。

表 2.12　位移试剂的作用[10]

官能团	位移 (ppm)*
$RCH_2N\underline{H_2}$	~150
$RCH_2O\underline{H}$	~100
$R_2C{=}NO\underline{H}$	~40
$R\underline{CH_2}NH_2$	30—40
$R\underline{CH_2}OH$	20—50
$R\underline{H}C{=}NOH$	14—30
$R\underline{CH_2}RC{=}NOH$	14—10
$R\underline{CH_2}COR$	10—17
$R\underline{CH_2}CHO$	11—19
$R\underline{CH_2}SOR$	9—11
$R\underline{CH_2}{-}O{-}\underline{CH_2}R$	10 (17—28，在 $CDCl_3$ 中)
$R\underline{CH_2}CO_2Me$	7
$RCH_2CO_2\underline{CH_3}$	6—5
$R\underline{CH_2}CN$	3—7
$R\underline{CH_2}NO_2$	~0
卤化物、吲哚、烯类	0
RCO_2H 和酚	位移试剂分解

* 指在每摩尔样品的 CCl_4 溶液中，1mol$Eu(DPM)_3$ 所产生的位移。

在未使用位移试剂时，长碳链中相对取代官能团 γ-位以上 CH_2 的 δ 值几乎无差别，谱线相互重叠；在位移试剂的作用下，各个 CH_2 所对应的 r、θ 不同，δ 值变化不一，谱峰相互拉开一定距离；谱线不再相互重叠，变为简单谱，从而易于解析（作用处的官能团则位移很大）。

$Eu(DPM)_3$ 的缺点为溶解度低，当浓度大时造成样品谱线明显加宽；但 $Eu(DPM)_3$的谱峰在 $\delta=-1$—-2ppm 之间，对谱图无干扰。

$Eu(FOD)_3$ 比 $Eu(DPM)_3$ 更易溶解，对弱碱性的物质（如醚、酯）有较强的作用，位移作用大，样品谱线加宽不明显，因此应用较广；但它在 $\delta=1$—2ppm 之间有谱峰，对谱图会产生干扰，故采用氘代物 $Eu(FOD)_3$—d_{27}。

样品化学位移变化的大小与位移试剂的浓度成正比，当位移试剂浓度达到某一值后，位移不再增加。

2.6.5　计算机模拟谱图

现在出售的核磁谱仪一般都具有模拟谱功能。

对某一耦合体系输入一组数值（J、δ），可得到一个计算出的谱图。改变这些参数，使之逐渐逼近实验谱，直到二谱图相符，此时便找到了耦合体系的 J、δ 值。在模拟高级谱时，有可能不是一组解，改变 J 的符号，可能有另外参数的组合，这是需要注意的。

除上述方法以外，双共振也是一种重要方法。因双共振内容丰富，故单独列为一节进行讨论。

2.7 双 共 振

双共振（double resonance）又叫双照射（double irradiation）。

在进行双照射实验时，除应用电磁波 B_1 为所检测的核产生共振之外，还应用第二个电磁波 B_2，B_2 所作用的核可以是与被测核相同的核种，也可以是与被测核不同的核种。不论被干扰的核与被测核种相同与否，在表示时，把被干扰的核写在大括号中，被检测的核则写在大括号之前，如 $^{13}C\{^1H\}$；$^1H\{^1H\}$。当然，被干扰的核可以不只一种，这时即称为多重共振（multiple resonance）。

类似（1-12）式 $\omega=\gamma B_0$，对被干扰核的照射可写出

$$\omega_2=\gamma B_2$$

或

$$\nu_2=\frac{\gamma}{2\pi}B_2 \tag{2-34}$$

式中 γ 为被干扰核的磁旋比；

B_2 为照射被干扰核的交变磁场的强度。

由上式算出的 ν_2 代表被干扰核被照射的频谱宽度，它反映 B_2 场强的大小。B_2 越强，被干扰核被照射的频谱宽度越大。当采用不同强度的 B_2 时，被干扰核被照射的频谱宽度不同，所得的实验结果也不同，相应地也有不同的理论解释。为简捷起见，我们仅讨论最常使用的自旋去耦及 NOE。

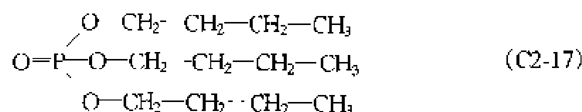
2.7.1 自旋去耦

自旋去耦（spin decoupling）是双共振中常使用的、也是重要的实验方法。

自旋耦合引起的谱线分裂可以提供结构信息，但谱线的分裂常常太复杂，造成谱图解析的困难，自旋去耦则可简化谱图或发现隐藏的信号，或得到有关耦合的信息。

以 AX 体系为例，A 的谱线被 X 分裂。但若 A 被照射而共振的同时（该照射频率记为 ν_1），以强的功率照射 X（该照射频率记为 ν_2），X 核发生共振并被饱和，X 核在两个能级间快速跃迁，在 A 核处产生的附加局部磁场平均为零，这就去掉了 X 核对 A 核的耦合作用。

如 A、X 核均为氢核，标为 $^1H\{^1H\}$，称为同核自旋去耦。^{13}C 与相连的 ^1H 有耦合作用，记录碳谱时可照射 ^1H 而使 ^{13}C 出单峰，这时记为 $^{13}C\{^1H\}$，称做异核自旋去耦。



（C2-17）

化合物（C2-17）中连氧的 CH_2 既与一侧的 CH_2 耦合，也与氧一侧的 ^{31}P 耦合（$J_{P-O-C-H}$数值近似等于 $J_{H-C-C-H}$），为使该 CH_2 出单峰，我们可以同时辐照 P 和 β-CH_2，这时记为$^1H\{^{31}P,^1H\}$。这就是三重共振。

被去耦的核（前述 AX 体系中的 A 核），峰形会发生变化，当 A 核与 X 核的共振频率相差不大时，去耦时 A 核的共振频率也会有些改变，这称做 Bloch-Siegert 位移，其数值可由下式计算：

$$\Delta\nu \approx \frac{\gamma B_2^2}{8\pi^2\ (\nu_A - \nu_X)} \tag{2-35}$$

式中　$\Delta\nu$ 为 Bloch-Siegert 位移；

B_2 为去耦的交变磁感强度。

现将自旋去耦的主要用途讨论如下：

1）确定核之间的耦合关系，找出耦合体系的有关信息

一生物碱的^1H 谱在高场部分为一双峰（$\delta=1.17$ppm，三个氢）及一个四重峰（$\delta=5.56$ppm，一个氢），低场部分的峰及其去耦结果如图 2.23 所示。

图 2.23 中（a）为未去耦谱图。由于使用的仪器为 400MHz 谱仪，绝大部分峰组均呈一级谱简单分裂。通过对积分曲线（图上未标出）的测量可以正确判断各峰组所辖峰的范围及对应的氢的个数（如 $\delta=7.28$ppm 为双峰，$\delta=7.24$ppm 为三重峰，均各对应一个氢）。为便于叙述，从低场端开始，每个氢的峰组以罗马字标注。该生物碱芳环氢谱峰数据总结于表 2.13。

为了解各个氢之间的相互耦合关系，从低场端开始，逐个照射各峰组。

Ⅰ（$\delta=8.46$ppm）是单峰（标注为 s，singlet），与其他核无耦合关系，当然不需辐照。

表 2.13　某生物碱芳环氢谱峰数据

标　号	Ⅰ	Ⅱ、Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ
δ（ppm）	8.46	8.31	7.71	7.68	7.37	7.28	7.24	6.68
氢的数目	1	2	1	1	1	1	1	1
峰形	s	d	d	d	d	d	t	t*

* 近似为三重峰。

$\delta=8.31$ppm 的峰对应两个氢（Ⅱ和Ⅲ），ν_2 辐照该处时，此峰消失，同时可观察到Ⅳ由双峰变单峰，即 d→s（d，doublet）。Ⅵ也是这样。如图 2.23（b）所示。此结果说明Ⅱ、Ⅲ和Ⅳ、Ⅵ有耦合。

用 ν_2 照射Ⅳ时，Ⅱ、Ⅲ之中与Ⅳ相耦合的一氢由双峰变为单峰（并稍有位移），与另一氢的双峰叠加成现在的峰形（图 2.23（c））。Ⅳ旁的Ⅴ因二者距离较近，Ⅴ的强度很大减弱；Ⅸ的峰形发生显著变化与此有关。

Ⅴ和Ⅸ的耦合关系在用 ν_2 照射Ⅴ时清楚地反映了出来。此时Ⅸ由 t（triplet，三重峰）变为 d。$\delta=8.31$ppm 处有一个与Ⅳ相耦合的氢，由于Ⅳ距Ⅴ近，ν_2 照射Ⅴ时Ⅳ受

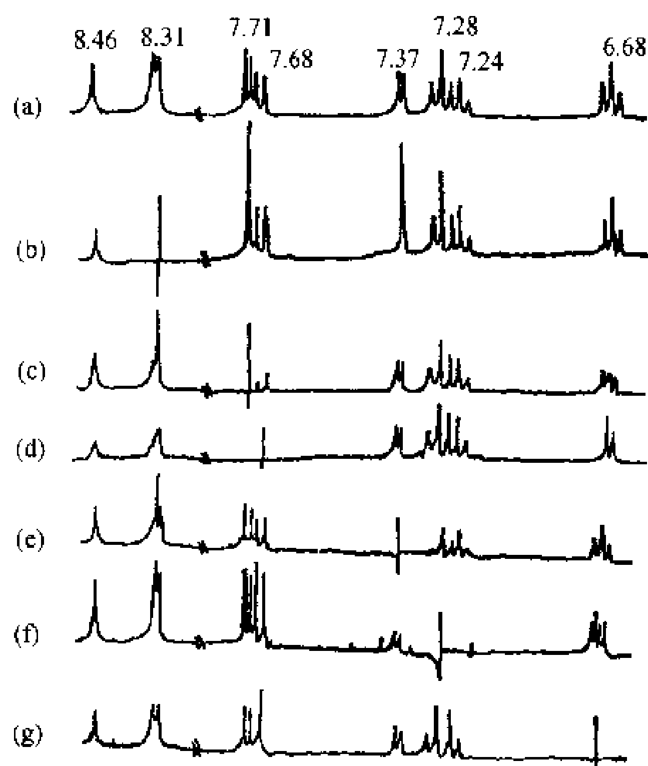


图 2.23 某生物碱的氢谱及去耦谱

影响，该氢亦被影响，它和 8.31ppm 处的另一氢的双峰叠加出现在的峰形（图 2.23(d)）。

其余的去耦谱图可以仿上面所述进行分析，其结果请参阅表 2.14。

从表 2.14 我们可知该化合物芳香部分的九个氢存在于四个自旋体系：

表 2.14 某生物碱的去耦结果

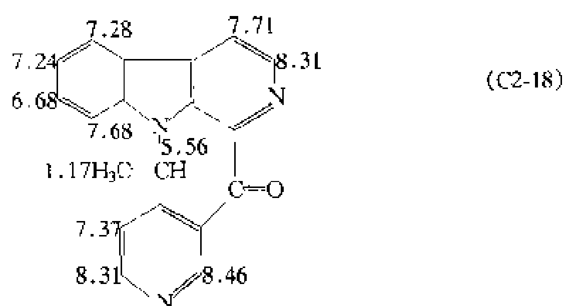
图 2.23 中标号	去耦辐照峰组	相应的谱图改变
(b)	Ⅱ，Ⅲ	Ⅳ：d→s Ⅵ：d→s
(c)	Ⅳ	Ⅱ：d→s Ⅸ：改变形状
(d)	Ⅴ	Ⅸ：t→d Ⅱ和Ⅲ峰形改变
(e)	Ⅵ	Ⅲ：d→s
(f)	Ⅶ	Ⅸ：改变形状
(g)	Ⅸ	Ⅷ：t→d Ⅴ：d→s

隔离的氢，Ⅰ。

两个 AX 体系：Ⅱ—Ⅳ及Ⅲ—Ⅵ。

一个四自旋体系，其结合顺序为：Ⅴ—Ⅸ—Ⅷ—Ⅶ。

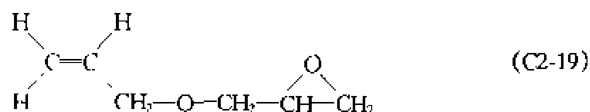
结合其它谱图数据、对比同存于该植物的同系物，最后得到下述结构。各个氢的 δ 值标注在结构式旁：



(C2-18)

2）简化复杂的谱图

图 2.24 是化合物（C2-19）的核磁氢谱，从低场到高场，各峰组分别代表═CH、═CH_2、─C═C─CH_2─O─、─O─$\overset{*}{CH_2}$─CH、CH、─CH─CH_2^*─O─。═CH 的 H 因被其顺式 H、反式 H 及 CH_2 耦合裂分，呈现为四组三重峰（图上部分谱线重叠），当对连在双键上的 CH_2（$\delta \approx 4.03$ppm）的谱峰进行照射时，CH_2 引起的耦合分裂被除去，═CH 的峰成为四重峰。═CH_2 的峰组被 CH_2 的长程耦合分裂也去掉了，峰组也简化了。



(C2-19)

再以 ABX 体系为例，若照射 X，AB 部分即会由八条谱线简化为四条谱线，由 ABX 体系的 AB 部分简化为 AB 体系。

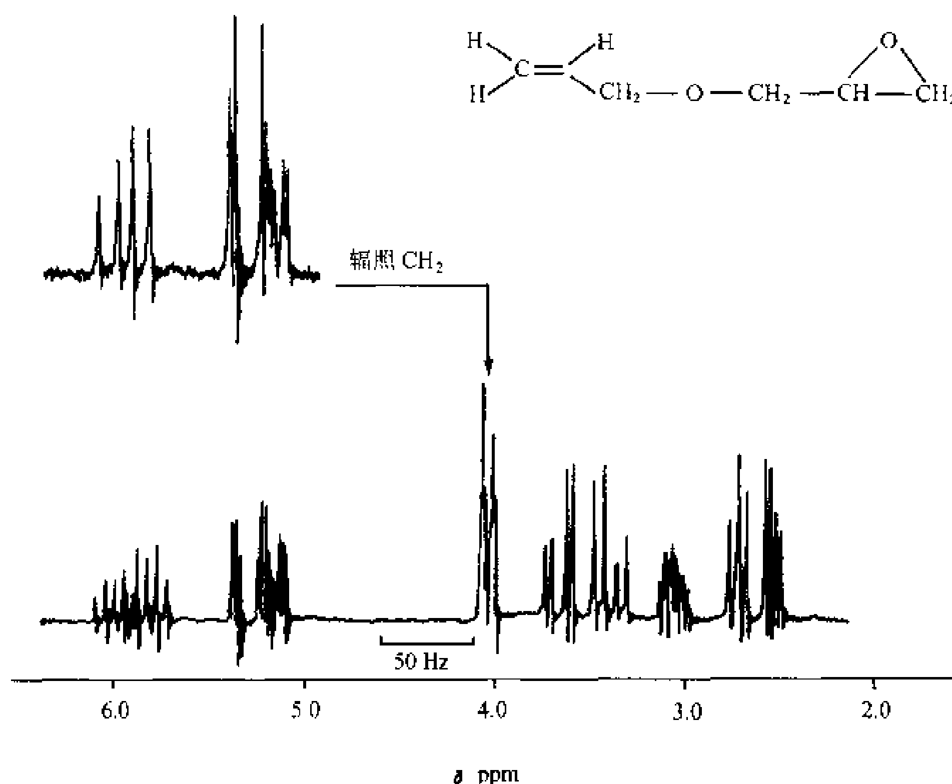
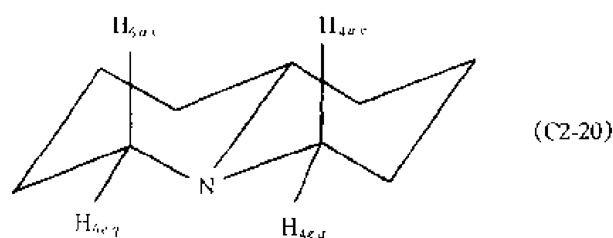


图 2.24　C2-19 的氢谱

3）隐藏信号的定位

化合物（C-20）是一例。



(C2-20)

环已烷直立氢 δ 较平展氢约小 0.5ppm。在（C2-20）中，因 N 在轴向有一孤电子对，这个差别更大。H_{4eq} 和 H_{6eq} 因与别的氢的信号分得较开，可知 δ 为 2.8ppm，但 H_{4ax} 和 H_{6ax} 与其它氢的信号重叠在一起，因此从谱图上看不出这两个直立氢和两个平展氢之间有多大的 δ 差值。

现以 ν_2 从 $\delta=1$ppm 逐渐扫描到 $\delta=2$ppm，即去耦频率慢慢通过这个谱峰重叠区。当扫到 H_{6ax} 和 H_{4ax} 的位置时，H_{4eq} 和 H_{6eq} 的同碳二氢耦合被破坏，其谱线明显变化。用这方法确定了 $\Delta_{ae}=0.93$ppm。

4）去掉四极矩效应

^{14}N 天然丰度为 99.6%。自旋量子数 $I=1$。凡 $I>\frac{1}{2}$ 的核都具有四极矩，也就有附加的四极矩弛豫机构（参阅 2.8.2）。

如果 ^{14}N 弛豫很慢，与 N 相连的氢应显示三重峰（$2nI+1=3$）。如果 ^{14}N 弛豫很快，犹如被 ν_2 辐照，N 上的氢将显示单峰。然而实际情况往往处于二者的中间情况。吡咯 N 上的氢因峰太宽，其谱峰几乎不可见，如图 2.25（a）所示（峰面积保持常数）。

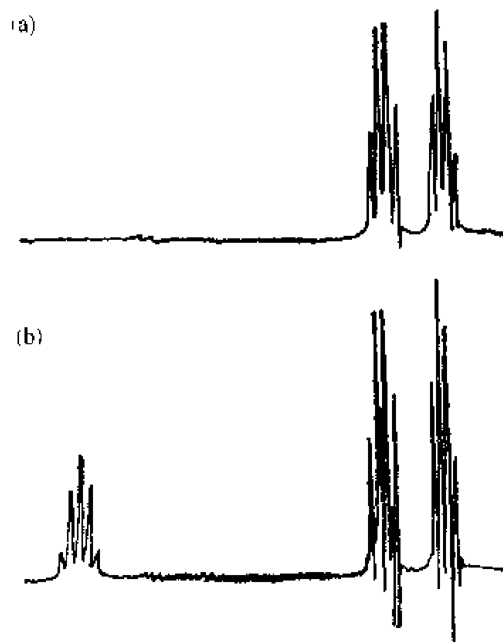


图 2.25 双照射去掉四极矩效应

（a）吡咯的氢谱；（b）照射 N 的氢谱

这时若用 ν_2 照射 N，使 N 共振，快速弛豫，N 上的氢仅受两侧 CH_2 的耦合裂分，因而显示清晰的五重峰；α-CH谱线的半高宽也减小，如图 2.25（b）所示。

上面从四种不同的角度讨论了自旋去耦的作用，其它作用不再赘述。

2.7.2 核 Overhauser 效应

本小节所论述的核 Overhauser 效应（nuclear Overhauser effect，NOE）为狭义的分子内的核 Overhauser 效应。

1953 年，Overhauser 研究金属钠的液氨（顺磁）溶液，当用一个高频场使电子自旋发生共振并达到饱和时，核（^{23}Na）自旋能级粒子数的平衡分布被破坏，核自旋有关能级上粒子数差额增加很多，共振信号大为加强，这被称为 Overhauser 效应。

后来发现，若对分子中空间相距较近的两核（<5Å）之一进行辐照，使之达到跃迁的饱和状态，此时记录另一核的核磁共振峰，可发现较无此辐照时，谱峰强度有所变化，这即是核的 Overhauser 效应。两个核空间距离相近即有发生核 Overhauser 效应的充分条件，和它们相隔的化学键的数目无关。因此 NOE 就成为研究立体化学的重要手段。

以谱学方法来研究立体化学课题相对于非谱学方法具有显著的优点，而几种谱学方法中，核磁共振是研究立体化学课题最有力的工具（参阅第十章）。其中主要采用三种方法：化学位移 δ 值的变化、耦合常数 J 值（与二面角的关系）和 NOE。这三种方法中 NOE 是最有效的，这在第十章中将进一步阐述。

NOE 产生的机制是磁性核之间的偶极耦合（dipole coupling）。我们知道，以为数不多的化学键相连的磁性核之间有自旋-自旋耦合（spin-spin coupling），也称为标量耦合（scalar coupling），在 1.3 中已论述过了。磁性核具有磁矩（magnetic moment），两个磁矩通过空间有相互作用。因此只要二者空间距离在一定范围之内，这种作用就能反映出来。由于是磁矩之间的作用，因而称为偶极耦合。从这个叙述可知，此作用和化学键的存在与否无关，决定因素仅在于空间距离的远近。这种作用构成弛豫中的一种重要机制（参阅 3.4）。

下面我们结合能级图，定性地讨论 NOE 的原理[11,12]。设分子中有 δ 值不同而空间相近的 I 和 S 两个原子核，它们构成一个 IS 二旋体系。（下面我们讨论的是同核体系，但完全可以推广到异核体系）。此处 S 表示对其辐照，使之达到跃迁饱和的核；I 表示进行检测的核。

由于 NOE 的产生仅以二核空间相近为决定性条件而不依靠二核之间跨越多少根化学键，因此我们设了 $J_{IS}=0$，所以 I 核的两个跃迁具有相同的能量差，对 x 亦然。

在上述条件下，IS 体系的能级图如图 2.26 所示。

图 2.26 中的 W 表示跃迁概率，具体来说：

W_{1I}：S 自旋状态保持不变时，I 核单量子跃迁（α 到 β 或 β 到 α 的跃迁）的概率；

W_{1S}：I 自旋状态保持不变时，S 核单量子跃迁（α 到 β 或 β 到 α 的跃迁）的概率；

W_{2IS}：双量子跃迁几率，跃迁时两种核的自旋状态同时往一个方向变化，如 $\alpha\alpha\rightarrow\beta\beta$ 或 $\beta\beta\rightarrow\alpha\alpha$；

W_{0IS}：零量子跃迁几率，跃迁时两种核的自旋状态同时发生相反方向的变化，

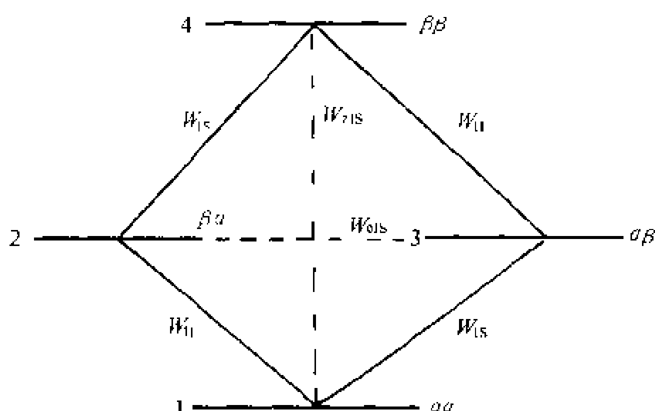


图 2.26 NOE 原理

$\alpha\beta\to\beta\alpha$ 或 $\beta\alpha\to\alpha\beta$。

需指出，W_{1I} 和 W_{1S} 我们已经很熟悉了。W_{2IS} 和 W_{0IS} 则需进一步讨论。如果从射频的激发或信号的检测来看，W_{2IS} 和 W_{0IS} 都是量子力学的禁戒跃迁，在通常的一维核磁共振实验中是不能激发和检出的。但在 NOE 实验中则不然，由于磁性核具有磁矩，两个磁性核空间距离相近时就有偶极耦合，或称为偶极－偶极相互作用（dipole-dipole interaction），因而有 W_{2IS} 和 W_{0IS}。从下面的讨论可知，由于有 W_{2IS} 和 W_{0IS}，就会产生 NOE。W_{2IS} 和 W_{0IS} 的跃迁通称为“交叉弛豫”，因为一个核的自旋状态发生变化时，另一核的自旋状态同时也发生了变化。

能级的布居数以 P 表示，平衡状态时的布居数以 P^0 表示。能级 2 和 3 的能量近似相等，我们可把它们的布居数认为近似相等，以 Π 表示。能级 1 的布居数将比 Π 略高（多一个 δ'），即 $\Pi+\delta'$。类似地可得出能级 4 的布居数为 $\Pi-\delta'$。

当对 S 核进行照射，使它的跃迁达到饱和时，$P_1=P_2$，$P_3=P_4$，因此有 $P_1=P_2=\Pi+\frac{1}{2}\delta'$；$P_3=P_4=\Pi-\frac{1}{2}\delta'$。

I 核谱线强度正比于 $(P_1-P_3)+(P_2-P_4)$（在假设 $J_{IS}=0$ 的条件下，I 的两条谱线重合在一起）。

在平衡状态时，I 谱线的强度 I_I 有：

$$
\begin{aligned}
I_I &= [(P_1-P_3)+(P_2-P_4)] = (P_1^0-P_3^0)+(P_2^0-P_4^0) \\
&= [(\Pi+\delta')-\Pi]+[\Pi-(\Pi-\delta')] = 2\delta'
\end{aligned}
\tag{2.36}
$$

当 S 被照射。其跃迁达到饱和时，可算出 $(P_1-P_3)+(P_2-P_4)$ 仍然是 $2\delta'$，但这时 P_1-P_4 已从平衡时的 $2\delta'$ 降到 δ'。如果存在着有效的 W_2 弛豫机制，它则要力图恢复到平衡状态时的差值。由于此弛豫的存在，P_1 将从 $\Pi+\frac{1}{2}\delta'$ 增加到 $\Pi+\frac{1}{2}\delta'+d$，P_4 则将从 $\Pi-\frac{1}{2}\delta'$ 降低到 $\Pi-\frac{1}{2}\delta'-d$。在这样的情况下，I 谱线的强度 I_I 将有

$$I_I \propto [(P_1-P_3)+(P_2-P_4)]$$

$$
\begin{aligned}
&=\left(\Pi+\frac{1}{2}\delta'+d\right)-\left(\Pi-\frac{1}{2}\delta'\right)+\left(\Pi+\frac{1}{2}\delta'\right)-\left(\Pi-\frac{1}{2}\delta'-d\right)\\
&=2\delta'+2d
\end{aligned}
\tag{2-37}
$$

对比（2-37）式和（2-36）式，可以看到 I_1 在照射 S 核时有了增加，这即是 Overhauser 效应。

我们可以把上述的讨论总结为表 2.15 及 2.16。

如果 W_0 很有效，采用类似的分析可以得出 I_1 将相对降低的结论，这时就是负的 Overhauser 效应。

表 2.15　IS 体系各能级布居数

能级布居数	平衡时	S 被照射达饱和时	有效 W_2 作用时
P_1	$\Pi+\delta'$	$\Pi+\frac{1}{2}\delta'$	$\Pi+\frac{1}{2}\delta'+d$
P_2	Π	$\Pi+\frac{1}{2}\delta'$	$\Pi+\frac{1}{2}\delta$
P_3	Π	$\Pi-\frac{1}{2}\delta'$	$\Pi-\frac{1}{2}\delta'$
P_4	$\Pi-\delta'$	$\Pi-\frac{1}{2}\delta'$	$\Pi-\frac{1}{2}\delta'-d$

表 2.16　I 核谱线强度

	P_1-P_3	P_2-P_4	I_A
平　衡　时	δ'	δ'	$2\delta'$
S 被照射饱和时	δ'	δ'	$2\delta'$
有效 W_2 作用时	$\delta'+d$	$\delta'+d$	$2\delta'+2d$

对 NOE 的定量处理是所谓的 solomon 方程。它是相应于图 2.26 得出的，因此该方程具有普遍适用性。其形式为：

$$
\eta=\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\cdot\frac{W_2-W_2}{2W_{1I}+W_2+W_0}
\tag{2-38}
$$

式中　η 为 NOE 增益，即辐照 S 核时 I 核信号增强的倍数；

γ_S，γ_I 分别为 S 核和 I 核的磁旋比；

其它符号如前定义。

从上式可知，NOE 源于存在 W_2 和 W_0。如果 $W_2>W_0$，则呈正的 NOE 效应，即辐照 S 核时 I 核的信号将增强。反之如 $W_0>W_2$，则呈负的 NOE，I 核的信号将减弱。

要具体计算 η 的大小，就需找出 W_2，W_0，W_{1I}的表达式。有关理论计算得出：

$$
W_2=\frac{3}{5}\kappa^2\frac{\tau_c}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\tau_c^2}
\tag{2-39}
$$

$$
W_0=\frac{1}{10}\kappa^2\frac{\tau_c}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_c^2}
\tag{2-40}
$$

$$W_{1I}=\frac{3}{20}\kappa^2\frac{\tau_c}{1+\omega_I^2\tau_c^2} \tag{2-41}$$

$$\kappa=\frac{\mu_0}{4\pi}\hbar\gamma_I\gamma_S r_{IS} \tag{2-42}$$

上列诸式中：

ω_I，ω_S 分别为 I 核和 S 核的共振频率；

τ_c 为相关时间，是分子在溶液中转动失去相的相关性的时间常数，请参阅 3.4.1；

r_{IS}为 I 核与 S 核之间的距离；

其它符号为通常涵义。

将（2-39）至（2-41）式代入（2-38）式，化简后得：

$$\eta=\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\cdot\frac{\dfrac{6}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\tau_c^2}-\dfrac{1}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_c^2}}{\dfrac{6}{1+(\omega_I+\omega_S)^2\tau_c^2}+\dfrac{1}{1+(\omega_I-\omega_S)^2\tau_c^2}+\dfrac{3}{1+\omega_I^2\tau_c^2}} \tag{2-43}$$

对于同核的情况，我们有 $\gamma_I=\gamma_S$，且有（$\omega_I-\omega_S$）$\tau_c\ll1$，并近似处理 $\omega_I\approx\omega_S\approx\omega$，(2-43) 式可简化为：

$$\eta=\frac{5+\omega^2\tau_c^2-4\omega^4\tau_c^4}{10+23\omega^2\tau_c^2+4\omega^4\tau_c^4} \tag{2-44}$$

对小分子而言，它们在溶液中翻滚很快，即 τ_c 很小，$\omega\tau_c\ll1$，此时（2-44）近似为：

$$\eta=50\% \tag{2-45}$$

即在上述条件下，I 核信号的强度可增加到 50%。

反之，若为大分子，τ_c 大，$\omega^4\tau_c^4$ 项起决定性作用，(2-44) 式近似为：

$$\eta=-1 \tag{2-46}$$

因此，从小分子到大分子，η 从 0.5 降到 -1，即通过零值。

从（2-44）式可计算出 η 为零的条件：

$$5+\omega^2\tau_c^2-4\omega^4\tau_c^4=0$$

$$\omega\tau_c\approx1.12 \tag{2-47}$$

η 无论是正值或负值，都能观察到 NOE。若 η 为零，则不能观察到 NOE，因此在作 NOE 实验时应尽量避开 $\omega\tau_c\approx1.12$ 这一段。

从（2-44）式也可知，NOE 实验和谱仪有关。因 τ_c 是样品分子（在某种溶剂中）的固有特性，而 ω 则决定于谱仪（近似讲，ω 就是谱仪的公称频率），因此改用另一种频率的核磁共振仪作 NOE 实验时，需重新摸索条件。

随着脉冲序列的进步，NOE 的测定已可达到很高的精度，如用 GOESY 序列，已测出极小的增长（~0.03%），请参阅 4.1.9。

以上是对 S 与 I 为同一核种时 NOE 的讨论。若 S 与 I 为不同核种，在小分子快速翻滚的极限情况下，(2-43) 简化为：

$$\eta=\frac{\gamma_S}{2\gamma_I} \tag{2-48}$$

若 A 核与 X 核为不同种类的核，且二者 γ 异号时，$\eta<0$，^{15}N 和 ^{1}H 即属此情况。

在氢谱中，NOE 的最大用途是解决立体化学的问题，二核偶极-偶极作用和二核距离 r 的 $\frac{1}{r^6}$ 成正比，因此，空间相距很近的核（不管它们是否有直接的键合关系），辐照一核时，另一核的共振信号会增强。反之，若二者距离较大，则无 NOE。

下面讨论柠檬醛 a（C2-21）和柠檬醛 b（C2-22）的 NOE 实验（图 2.27，2.28）。这是一个通过双照射讨论柠檬醛 a、b 的构型而被广泛引用的例子。本书将它扩充作为对氢谱的全面的解析，其目的是为了通过该例使读者了解到由一张氢谱可以得出很多的结构信息。为使讨论简单、清晰，现仅对其氢谱进行指认（标识）。

柠檬醛 a 高场（$\delta=1.61$、1.68ppm）的两个峰对应于（a）、（b）两个甲基，在与它们相连的碳碳双键上只有烷基取代，而分子中的另一甲基 CH_3（f）与醛基构成双键上顺式二取代基团；因此 CH_3（a）与 CH_3（b）相对于 CH_3（f）在高场出峰；CH_3（f）受醛基去屏蔽的影响，相对上述二甲基在低场出峰。从（2-11）式及表 2.7 可推测，CH_3（a）和 CH_3（b）的 δ 值相差很少，因此对它们的指认需靠 NOE 结果。可以看到，这两个单峰的峰尖并不光滑，这是由于它们与别的基团有长程耦合，其中主要为 H（c）的贡献。从 CH_3（f）可更清楚地看到长程耦合的存在，其中主要是 H（g）的贡献。

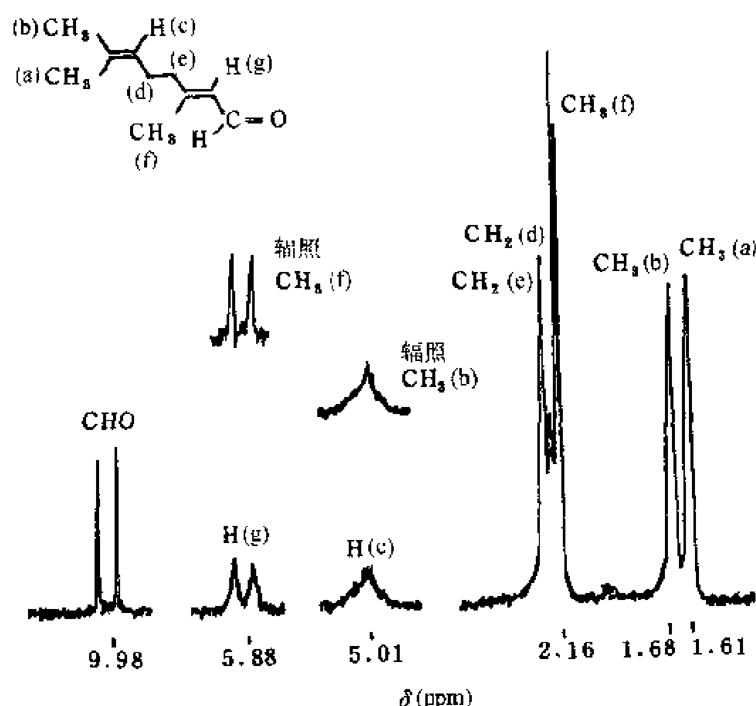


图 2.27 柠檬醛 a 的核磁氢谱

CH_2（d）和 CH_2（e）的峰很靠近，因它们的化学环境很相似，但与 CH_2（d）相连的烯键无醛基取代，CH_2（d）的谱峰比 CH_2（e）相对略偏高场。由于 CH_2（d）和 CH_2（e）的 δ 值相差很小，它们之间的耦合基本上未表现出来。但 CH_2（d）应受 H（c）的 ^3J 分裂，因此在该图上标出 CH_2（e）的地方，应该是 CH_2（e）的单峰及

CH_2 (d)的双峰之一的叠加，故此峰较高。

H (c) 呈现一较宽的单峰，这是因为 CH_2 (d) 和 CH_2 (e) δ 值相近，它们形成强耦合体系，不能把 H (c) 和 CH_2 (d) 单独划出来而用 $n+1$ 规律去分析，即在 H (c) 上表现有“虚假耦合”。另外，H (c) 也受 CH_3 (a) 和 CH_3 (b) 的长程耦合。H (g) 同醛基的氢有 ^3J 耦合，H (g) 又受 CH_3 (f) 等的长程耦合，因此呈现出较宽的双峰。醛上氢的 δ 值约为 10，这是醛基氢的特点。

当照射 $\delta=1.68$ppm 的峰时，H (c) 的面积增加 16%，这说明该甲基和 H (c) 空间距离小，因此 $\delta=1.68$ppm 的峰应归属于 CH_3 (b)。当照射 CH_3 (f) 时，由于长程耦合的去除，H (g) 的双峰变锐，但峰面积未增加，说明 CH_3 (f) 与 H (g) 是反式关系（若为顺式，二者空间距离小，应观察到 NOE）。

图 2.28 是檬柠醛 b 的氢谱。δ 为 1.68 和 1.60ppm 的峰如前述分析，这两个甲基的 δ 和柠檬醛 a 几乎一样。CH_3 (f) 因与醛基成反式关系，受到的去屏蔽作用相对顺式为小（参阅表 2.7），因此相对柠檬醛 a 的 CH_3 (f) 在高场出峰。

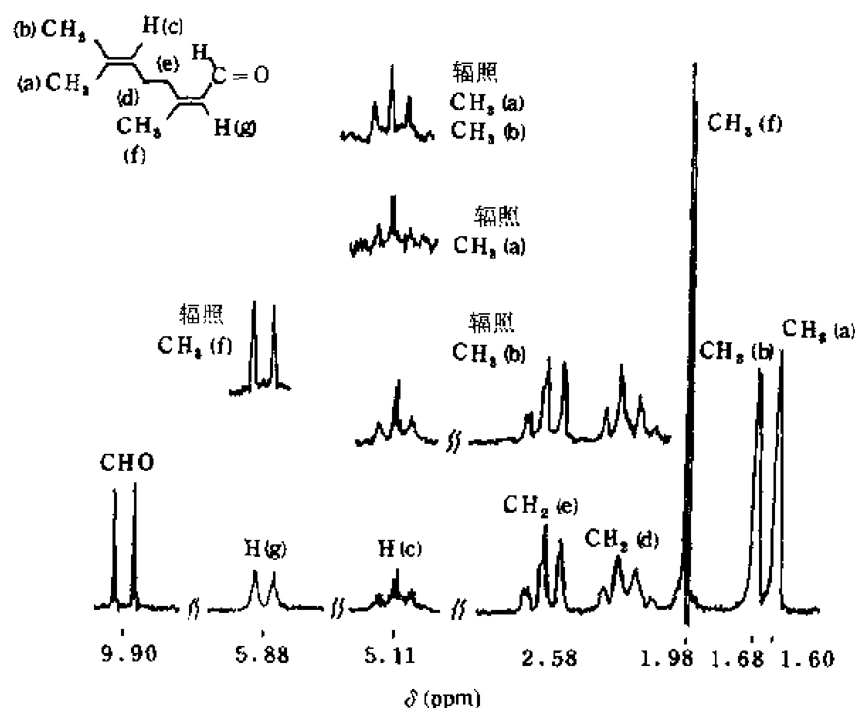


图 2.28　柠檬醛 b 的核磁氢谱

CH_2 (e) 由于受醛基的去屏蔽作用，因此其谱带较 CH_2 (d) 在低场出峰。由于受 CH_2 (d) 的 ^3J 耦合分裂，CH_2 (e) 的谱峰粗看为三重峰（因它还受别的基团长程耦合分裂）。CH_2 (d) 的谱峰则粗看为四重峰，因 $^3J_{\mathrm{H-\overset{\|}{C}-C-H}}$ [H (c)] 与 $^3J_{\mathrm{H-C-C-H}}$ [CH_2 (e)]近似相等。对比图 2.27 和 2.28 可知，二图的 $\delta_{CH_2(d)}$ 是相近的，因二者的化学环境十分相似。

在柠檬醛 b 中 CH_2 (d) 和 CH_2 (e) 的 δ 值相差不少，CH_2 (d) 和 CH_2 (e) 不再是强耦合体系；H (c) 被 CH_2 (d) 的两个氢裂分为三重峰，其中的每个峰再被 CH_3

(a) 和 CH_3 (b) 进一步裂分（长程耦合）. H (g) 的醛基氢的讨论同前。

当辐照 $\delta=1.68$ppm 的峰时，H (c) 峰的面积仍增加 16%，这说明该甲基与H (c) 为顺式关系，即 1.68ppm 处的谱峰属 CH_3 (b)。在辐照 CH_3 (b) 时也可看到 H (c) 峰形的变化，从 $t\times q\times q$ 变为 $t\times q$，当同时辐照 CH_3 (b) 及 CH_3 (a) 时（此即为三共振），H (c) 成为三重峰 t。其它的地方与图 2.27 相类似，此处不再重复。

2.8 核磁共振中的动力学现象

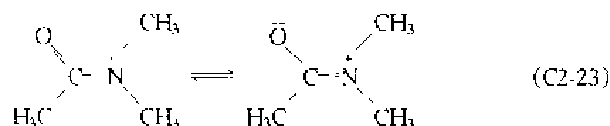
2.8.1 动态核磁共振实验

动态核磁共振 (dynamic nuclear magnetic resonance) 实验是核磁共振波谱学中有一定独立性的一个分枝。它以核磁共振为工具，研究一些动力学过程，得到动力学和热力学的参数。在理论处理上有两种方式：以布洛赫方程为出发点的经典处理[7,13] 和量子力学密度矩阵的方法[14]。本书仅对动力学核磁共振的基本概念作一介绍。

每种仪器有其相应的"时标"(time scale)，相当于照相机快门速度。当自然界过程远快于仪器时标时，仪器测量的是一个平均结果；当自然界过程远慢于仪器时标时，仪器测量的结果不反映变化的全过程而只是一个瞬间的写照。时标的量纲为秒，频率的量纲为 s^{-1}，即时标与频率互为倒数关系。从红外到紫外吸收光谱，电磁波频率范围为 10^{12}—10^{15}Hz，核磁共振氢谱所用电磁波频率约为 10^8Hz，比前者低了几个数量级。从时标的角度看，核磁的时标比红外、紫外的时标长（慢）了几个数量级。实际情况还不止于此。高分辨核磁共振氢谱所研究的对象为溶液，经常所遇到的课题为分子内旋转、化学交换反应等 与这样的运动或变化（或反应）所对应的两种核的状态有相应的化学位移的差值。对固定的仪器来说，化学位移之差可以频率之差 $\Delta\nu$ 来表示。对这样的动力学过程来说，实际时标为 $\frac{1}{\Delta\nu}$，这已经相应于毫秒的数量级了。因此，很多动力学过程速度变化的范围相应于核磁共振的时标可从快过程一直到慢过程，即用核磁共振可以对这些过程进行全面的研究。

从动力学角度，即从时间平均的角度来考虑化学位移或耦合裂分，这在前面 2.3 节已经论及。无论是化学位移还是耦合常数的测定值，实际上都是一个对时间的平均值。当然，这是相对于核磁时标快过程而言的。以前的讨论并未涉及相对核磁时标的慢过程，因而没有从慢过程到快过程的全面讨论。

动力学过程有若干种类，现以化合物 (C2-23) 为例来讨论受阻旋转。由于分子内



C—N 单键具有双键的性质，它不能自由旋转，N 上两个甲基不是化学等价的，各自有其 δ 值，在室温下作图可以观察到两个单峰。随着温度升高，阻碍 C—N 旋转的位垒（它相当于化学反应中的活化能）起的作用相对减小，C—N 旋转加快，在相对于时标快速旋转的情况下，两个甲基各自的平均效果是一样的，因此，当温度由低到高时，核磁信号有图 2.29 中从左至右的变化。

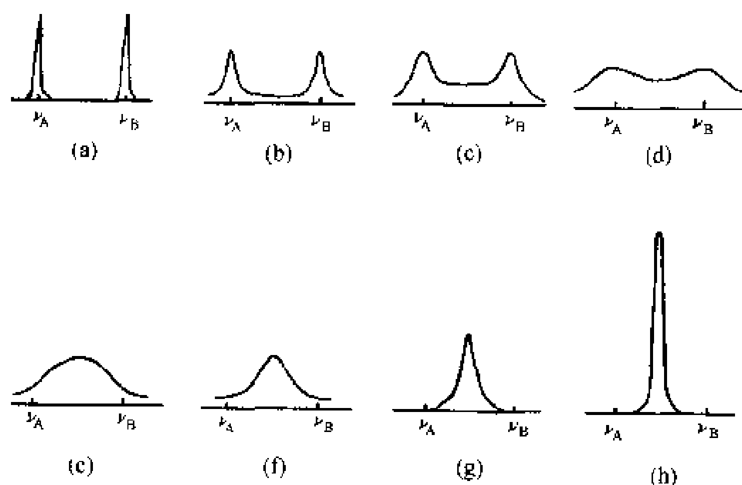
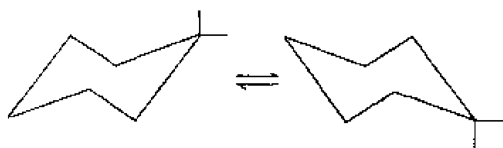


图 2.29　温度变化时核磁信号的线型变化

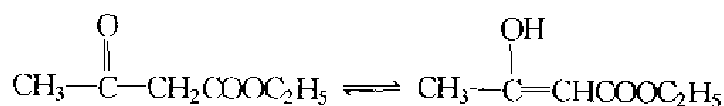
从图 2.29 可以看到，在图的左端（相当低的温度）或图的右端（相当高的温度），核磁信号都是尖锐的，中间部分信号则较钝。当两个宽的峰会合、两个峰间的凹处正好消失时，这时的温度称做融合温度 T_c（coalescence temperature），它是动态核磁（dnmr）实验的一个重要参数，由 T_c 可求出一些重要的动力学和热力学参数。

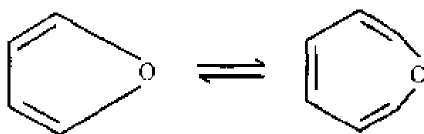
下述过程都与上面所讲的受阻旋转类似：

1）构象互变：如环的翻转，直立氢和平伏氢相互交换，

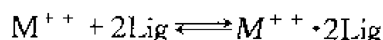


2）异构化反应：





3）化学交换反应[15]：



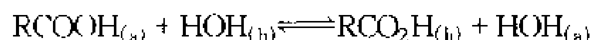
式中 M^{++}：金属离子，Lig：配位体。

4）原子反转及非刚性有机金属化合物氢谱的温度相关性等[16]。

2.8.2　活泼氢（OH、NH、SH）的图谱

前述内容不完全属于结构分析的范畴，但掌握其基本概念对核磁谱图的分析是必要

的。当存在着快速交换反应时，如：



$$RCOOH_{(a)} + HOH_{(b)} \rightleftharpoons RCO_2H_{(b)} + HOH_{(a)}$$

有相应的计算 δ 值的公式：

$$\delta_{观测} = N_a \cdot \delta_a + N_b \cdot \delta_b \qquad (2\text{-}49)$$

式中　$\delta_{观测}$为观测到的活泼氢的平均的化学位移值；

N_a、N_b 分别为（a）、（b）两种活泼氢的摩尔分数；

δ_a、δ_b 分别为（a）、（b）两种活泼氢的 δ 值。

从（2-49）式可知，以上述的羧酸水溶液为例，其核磁谱图并不显示纯水或纯羧酸的信号，而是只能观察到一个综合的、平均的活泼氢信号。

当体系存在多种活泼氢时，如样品分子既含羧基，也含胺基、羟基时，在它们均进行快交换的条件下，其核磁谱图也只显示一个综合的、平均的活泼氢信号。此时(2-49)式演变为：

$$\delta_{观测} = \sum N_i \cdot \delta_i \qquad (2\text{-}50)$$

式中　N_i 为第 i 种活泼氢的摩尔分数；

δ_i 为第 i 种活泼氢的 δ 值。

—OH、—NH、—SH 是常见的活泼氢基团，其交换速度的顺序为 OH＞NH＞SH（巯基在一般条件下不显示快交换反应）。当它们进行快速交换反应时，除有由（2-50）式所示的一个“表观”的化学位移外，由于快速交换反应的存在，活泼氢和相邻的含氢基团的谱线都不再存在它们之间的耦合分裂现象，这两点在解释谱图时是应加以注意的。

下面对羟基、胺基作进一步讨论。

1. 羟基 OH

醇、酚、羧酸交换反应速度均很快。由于存在氢键缔合，它们的 δ 值都有一较大的变化范围（参阅表 2.10），具体测出的 δ 值和实验条件（样品浓度、温度、溶剂）有关。若样品很纯，不含痕量的酸或碱（它们是交换反应的催化剂）时，交换反应慢，可观察到羟基和邻碳氢之间的 ^3J 分裂。

在样品作核磁谱图之后，加几滴重水并振荡，羟基的 H 即被 D 取代，再作图时，原来的羟基峰即消失，这是判断羟基（包括醇、酚、羧酸）存在的好方法，它比红外、质谱对羟基的检测更可靠。除加重水并振荡的方法外，可滴加氘代乙酸，由于交换反应，羟基的信号会往低场方向移动，这是另一种证明羟基存在的方法。

当用二甲基亚砜作溶剂时，醇的羟基可与它强烈缔合，氢交换速度亦大为降低，此时有下列优点：

1）可分别观测到羟基和水的信号。

2）可观测到多元醇样品中不同羟基的信号。

3）溶液为中性时，可观测到羟基被邻碳氢的耦合、分裂，从而便于区别伯、仲、叔醇。

2. 胺基 NH

胺类及酰胺类的 δ 值可参阅表 2.10.

NH 的峰形受到两方面的影响：交换反应和四极矩弛豫。

现以—NH_2 为例，首先考虑交换反应。当交换反应很快时，—NH_2 呈尖锐的单峰（此时暂不考虑四极矩弛豫的影响）。当交换反应很慢时，出现 1:1:1 的三重峰，因 N 元素天然丰度最大的同位素是^{14}N（99.6%），它的 $I=1$，$2nI+1=3$，即 N 使其上相连的氢分裂为三重峰。

再考虑 N 的四极矩的影响。凡有电四极矩的核都有其特殊的弛豫方式。对这样的原子核来说，其核电荷在原子核表面的分布是不均匀的。当核外电子云的分布非球形对称时，由于样品分子在溶液中总会不断翻滚运动，不对称的电子云的运动会产生波动的电场，此电场产生一力矩，它作用于具有四极矩的原子核，导致核在磁场中定向的改变，从而使有四极矩的原子核得到弛豫。也就是说，当核电荷分布非球形对称，核外电子云分布亦非对称时，就具有这种特殊的弛豫机制——四极矩弛豫机制。当这种机制的作用强时，这种核的弛豫速度很快，它对邻近的核只产生一个平均的自旋"环境"，即它对邻近的核不产生耦合、分裂作用。^{35}Cl、^{37}Cl、^{79}Br、^{81}Br、^{127}I 等都属此情况。反之，若四极矩弛豫很慢，则类似无四极矩的原子核，它对邻近的核产生正常的耦合分裂。因此，若^{14}N 四极矩弛豫很快，对 H 不产生耦合、分裂，—NH 应表现为尖锐单峰（不考虑交换反应使峰变宽的影响）；如^{14}N 四极矩弛豫慢时，—NH 应呈尖锐的三重峰；如处于中间状态，—NH 则呈现较宽的单峰。

综合考虑交换反应及四极矩弛豫两方面的因素，NH 的峰型有可能尖锐也可能钝，但时常呈现出较钝的峰形。不论峰形如何，采用重水交换而去除其共振信号的方法，可确认活泼氢的存在。

2.9 核磁共振氢谱的解析

本书关于推测未知物结构的指导思想，是以核磁共振的数据为主要的依据而推导结构。对于结构不太复杂的化合物，我们不需作二维核磁共振谱，仅用核磁共振氢谱和碳谱再结合别的谱图就行。此时氢谱的解析就特别重要，它可以提供丰富的结构信息；对于从几种可能结构中选择出一个时，往往也起着举足轻重的作用。之所以如此是因为氢谱中往往有因耦合裂分而产生的复杂峰形，也显示相应的耦合常数，这对于推测结构是很重要的。下面我们将作详细的分析。

2.9.1 样品的配制及作图

1. 选择溶剂、配制溶液

制样时一般采用氘代试剂作溶剂，它不含氢，不产生干扰信号；其中的氘又可作核磁仪锁场之用（以这种采用氘代溶剂的"内锁"锁场方式作图，所得谱图分辨率优于不采用氘代溶剂的"外锁"锁场方式，高频谱仪只能内锁）。

选择溶剂主要考虑对样品的溶解度。氘代氯仿 $CDCl_3$ 是最常用的溶剂，因除强极

性的样品之外均可适用；它价格便宜、易获得。极性大的化合物可采用氘代丙酮


，重水 D_2O 等

针对一些特定的样品，可采用相应的氘代试剂：如氘代苯（用于芳香化合物，包括芳香高聚物）、氘代二甲基亚砜（用于某些在一般溶剂中难溶的物质）、氘代吡啶（用于难溶的酸性或芳香物质及皂甙等天然化合物）等。

当作低温检测时，应采用凝固点低的溶剂，如氘代甲醇等。

样品的溶液应有较低的粘度，否则会降低谱峰的分辨率。若溶液粘度过大，应减少样品的用量。

2. 作图

1）作图时应考虑有足够的谱宽，特别是当样品可能含羧基、醛基时。

2）当谱线重叠时，可加少量磁各向异性溶剂使重叠的谱线分开（如滴加氘代苯）。

3）作积分曲线可得出各基团含氢数量的比例。

4）酌情作双照射（特别是自旋去耦），以简化谱图，得到耦合体系的信息等

5）怀疑样品分子中有活泼氢存在时，可加重水交换，以证实其是否存在。

2.9.2 解析步骤

1. 区分出杂质峰、溶剂峰、旋转边带(spinning side-bands)、^{13}C 卫星峰(^{13}C satellite peaks)等

杂质含量相比于样品总是少的，因此杂质的峰面积和样品的峰面积相比也是小的，且样品和杂质的峰面积之间没有简单的整数比关系。据此，可将杂质峰区别出来。

氘代试剂总不可能达到 100% 的同位素纯（大部分试剂氘代率为 99%—99.8%），其中的微量氢会有相应的峰，如 $CDCl_3$ 中的微量 $CHCl_3$ 在约 7.27ppm 处出峰。

为提高样品所在处磁场的均匀性，以提高谱线的分辨率，作图时样品管在快速旋转，当仪器调节未达良好工作状态时，会出现旋转边带，即以强谱线为中心，左右等距处出现一对较弱的峰，它们被称为旋转边带。旋转边带的特点为左右对称；当以周/秒为单位时，边带到中央强峰的距离为样品管的旋转速度。改变样品管旋转速度时，边带相对中心峰的距离也改变，由此可进一步确认边带。

^{13}C 具有磁矩，它可与 ^{1}H 耦合而产生对 ^{1}H 峰的分裂，这就是 ^{13}C 卫星峰，但 ^{13}C 的天然丰度只有 1.1%，因此只有对于强峰才能观察到。一般情况下卫星峰不会对样品谱图造成干扰。

2. 计算不饱和度（unsaturation number，index of hydrogen deficiency）

不饱和度又称“环加双键”数，是根据分子式计算出的该化合物的环加双键的数目。在推测结构时，计算不饱和度是一个必经的步骤。因为本书在这里首次讲到不饱和度，故对其计算作一说明

有机化合物中常见元素所示价态为 1—4 价（N 可能显示五价，后面将讨论这种情况）。在考虑不饱和度的计算时，显示同样价态的原子，其作用是相同的，如 C 和 Si；H 和 Cl。

我们以饱和链状烷烃为讨论出发点，它的元素组成式为 C_nH_{2n+2}；它的不饱和度为零，因它既无双键也无环。由这个通式可知不饱和度 Ω 的计算式为：

$$\Omega = C + 1 - \frac{H}{2} \tag{2-51}$$

式中 C 为化合物中 C 原子的数目，

H 为化合物中 H 原子的数目。

分子中含有卤素原子（以 X 表示）时，它的作用等价于氢原子。

当分子中含有两价原子时，有两种可能：一是两价原子把饱和基团“间隔”开，如 R—O—R′，这样并不改变不饱和度；另一种可能是存在 $\rangle$C═O，$\rangle$C═S 等，它们造成氢（相对于链状烷烃）的缺少，从氢的缺少程度可知化合物有多少个不饱和度。但不论是哪种情况，二价原子数目不直接进入计算式。

三价元素如 N，可以考虑为—NH_2，设想它取代了一个 H，总的看，造成该化合物相比于链状烷烃多了一个 H。因此，化合物中若含有一个三价 N 原子，它相应的化合物比链状烷烃会“多出”一个 H，应该扣除掉。

当分子中含有四价原子时，它们的作用同 C。

当分子中存在一个环时，比链状烷烃少两个氢，它等价于分子中有一双键。

综上所述，对（2-51）式进行补充，有机化合物的不饱和度可写为：

$$\begin{aligned}\Omega &= C + 1 - \left(\frac{H}{2} + \frac{X}{2} - \frac{N}{2}\right)\\ &= C + 1 - \frac{H}{2} - \frac{X}{2} + \frac{N}{2}\end{aligned} \tag{2-52}$$

式中 X 表示化合物中卤素原子数目；

N 表示化合物中三价 N 原子数。

对于有机化合物可写出概括性的分子式 $\mathrm{I}_y\mathrm{II}_n\mathrm{III}_z\mathrm{IV}_x$（如 $C_xH_yN_zO_n$），其中Ⅰ是 H、F、Cl、Br、I、D 等任何一价原子；

Ⅱ是 O、S 或任何其它二价原子；

Ⅲ是三价 N、P 或任何其它三价原子；

Ⅳ是 C、Si 或任何其它四价原子。

这样，上述（2-52）式可写成更一般的形式：

$$\Omega = x - \frac{y}{2} + \frac{z}{2} + 1 \tag{2-53}$$

如果 N 为五价，可设想为—NH_4 取代一个 H 原子，即化合物含有一个五价 N 原子时，比起链状烷烃多了三个氢，若化合物中 N 均为五价，此时式（2-52）应写为：

$$\begin{aligned}\Omega &= C + 1 - \left(\frac{H}{2} + \frac{X}{2} - \frac{3}{2}N\right)\\ &= C + 1 - \frac{H}{2} - \frac{X}{2} + \frac{3}{2}N\end{aligned} \tag{2-54}$$

例如化合物 $CH_3CH_2NO_2$，不饱和度为：

$$\Omega = C + 1 - \frac{H}{2} + \frac{3}{2}N = 2$$

当分子中不含氧原子或分子中氧原子数为 1 时，化合物分子中不可能存在硝基，计

算不饱和度时应该用（2-52）式。当分子中氧原子数目大于2时，应考虑到存在硝基的可能性，此时应分别用（2-52）及（2-54）式计算出两种可能的不饱和度。

一个苯环或一个吡啶环相当于四个不饱和度（三个 π 键加一个环）。当化合物的不饱和度大于4时，应考虑到它可能存在一个苯环（或吡啶环）。

3. 确定谱图中各峰组所对应的氢原子的数目，对氢原子进行分配

根据氢谱的积分曲线可求出各种（官能团的）氢的数目的比例关系，其作法是从积分曲线的各相邻水平台阶的高度求出它们之间的简单整数比，这即是各种氢的数目之比。当知道元素组成式，即知道该化合物总共有多少个氢原子时，根据积分曲线便可确定谱图中各峰组所对应的氢原子的数目。如果不知道元素组成式，但谱图中若有能判断氢原子数目的峰组（如甲基、羟基、单取代苯环等），以此为基准也可以找到化合物中各种含氢官能团的氢原子数目。

对一些比较复杂的谱图，峰组重叠，各峰组对应的氢原子数目不很清楚时，氢原子数的分配需仔细考虑。若对氢原子的分配有错误，将会使推测结构的工作步入歧途。

4. 对分子对称性的考虑

当分子具有对称性时，会使谱图出现的峰组数减少（分子具有局部对称性时也是如此）。例如当峰组相应的氢原子数目为 2（$-\overset{|}{\underset{|}{C}}H\times2$）、4（$>CH_2\times2$）、6（$-CH_3\times2$，$>CH_2\times3$）、9（$-CH_3\times3$）时，应考虑到若干化学等价基团存在的可能性，即因分子存在对称性，某些基团在同一处出峰（峰的强度则是相应增加的）。

5. 对每个峰组的 δ、J 都进行分析

根据每个峰组的 δ 及其相应的氢原子数目，可利用表2.1—2.10对该基团进行推断，并估计其相邻基团。

要考虑到分子因不存在对称面，或虽有对称面但不能平分相连于同一碳原子的两基团的键角，因而其化学不等价，这会使氢谱复杂得多。

对每个峰组的峰形应进行仔细的分析。关键之处则在于看是否存在等间距。由于很多情况可按一级谱近似分析，加之核磁共振谱仪的频率不断提高，因而更加大了出现"等间距"的几率。这里要强调有两种等间距：峰组内的等间距和峰组间的等间距（最典型例子为本章例六）。每种间距对应一个耦合常数。具有相同等间距的峰组说明它们有相互耦合关系。

当一个峰组内有几个等间距存在时，为使分析明了，不易出错，建议读者先分析小的等间距，然后逐渐转到较大、更大的等间距。

当从裂分间距计算 J 值时，应注意谱图是多少兆周的仪器作出的，有了仪器的工作频率才能从化学位移之差 $\Delta\delta$（ppm）算出 $\Delta\nu$（Hz）。当谱图显示烷基链 ^3J 耦合裂分时，其间距（相应6—7Hz）也可以作为计算其它裂分间距所对应的赫兹数的基准。

6. 组合可能的结构式

根据对各峰组化学位移和耦合关系的分析，推出若干结构单元，最后组合为几种可能的结构式。每一可能的结构式不能和谱图有大的矛盾。

7. 对推出的结构进行"指认"(assignment)

每个官能团均应在谱图上找到相应的峰组，峰组的 δ 值及耦合分裂（峰形和 J 值大小）都应该和结构式相符。如存在较大矛盾，则说明所设结构式是不合理的，应予以去除。通过指认校核所有可能的结构式，进而找出最合理的结构式。必须强调：指认是推结构的一个必不可少的环节。下面将选取指认的例题，以增强解析谱图的能力。

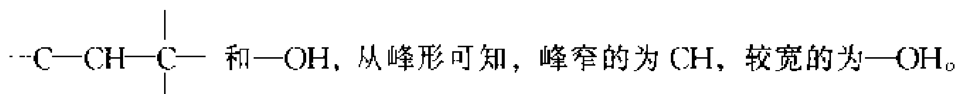
最后，很有必要再强调一下氢谱中的峰形分析。根据作者多年解析氢谱的经验，在大部分情况下，峰形分析比 δ 值的分析更为可靠，因此，当二者有矛盾时，建议首先考虑峰形分析的结果。这是因为实际化合物中的 δ 值是难以用任何近似计算公式及图表所准确概括的，往往有"例外"的结果。另一方面，从峰形看，则很难找到"例外"的情形。

除了2.9.3中的几个例子，在这里我们再简要的举几个例子说明峰形分析的重要性和准确性。

1）每当在氢谱苯环区看见 d，$J\approx8$Hz；d，$J\approx2$Hz；d×d，$J\approx8$，2Hz 时，则可知是一个1，2，4-取代的苯环。上述三个峰组分别对应6－，3－，5－位氢的峰组。

2）在推导某未知物结构时，发现有 (吡啶环)，$-NH_2$，$-CH_3$ 三个结构单元，从吡啶环上剩余氢的峰组 ^3J 引起的耦合裂分分析，知吡啶环上剩余氢在4－，5－，6－位。再从某剩余氢的峰组发现有几个氢产生的长程耦合裂分，即可断定 CH_3 的取代在3－位，否则它不可能产生 ^4J 耦合作用（^5J 产生的峰的分裂一般看不见）。

3）在未知物氢谱中有两个无耦合裂分的单峰，两个结构单元分别为



—C—CH—C— 和—OH，从峰形可知，峰窄的为CH，较宽的为—OH。

这样的例子，不胜枚举。总之，峰形分析是解析氢谱最重要的一点。

2.9.3 谱图解析举例

例一：某化合物的分子式为 $C_{12}H_{17}O_2N$，其核磁共振氢谱如图2.30所示，推出其结构。

解：从分子式可算出该化合物的不饱和度为：

$$\Omega = C + 1 - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} = 12 + 1 - \frac{17}{2} + \frac{1}{2} = 5$$

可考虑该化合物含一个苯环或一个吡啶环。

从积分曲线可知各种氢原子数之比为1:1:1:1:2:8:3，其数值之和正好与分子式中氢原子数目符合。由氢谱中各峰组所对应的氢原子数目及峰形知分子无对称性。

进一步观察氢谱。低场部分的四个氢原子之 δ 值在7.55—9.55ppm范围，超过苯

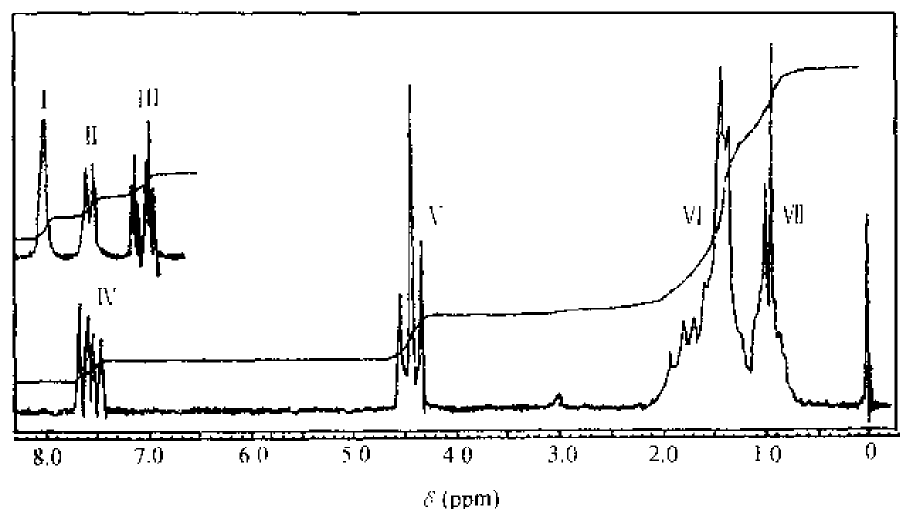


图 2.30

环氢的 δ 值，从它们裂分情况看，存在着两个较大的耦合常数 ^3J，因此可知，分子内存在着吡啶环而不是苯环。由 5 个不饱和度知分子还应有一个双键或一个脂肪环

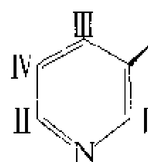
为简化叙述，由低场到高场用罗马字 Ⅰ—Ⅶ标注图中的七个峰组。

Ⅰ峰组粗看为单峰，说明它不存在 ^3J 耦合，即无邻碳氢；其 δ 值较高，说明该氢处于吡啶环 N 原子和 β 位的去屏蔽取代基团之间。

由表 2.11 可知吡啶环有两个 ^3J，β-C 上和 γ-C 上的两个氢之间 ^3J 较大，α-C 和 β-C 上的二氢 ^3J 较小。

峰组Ⅱ的峰形为 d×d（两组二重峰），对比峰组Ⅲ、Ⅳ，峰组Ⅱ表现了较小的 ^3J 和 ^4J，其 δ 值又较峰组Ⅲ、Ⅳ为高，因此可推断出它为吡啶环 N 原子另一侧的 α-氢。

峰组Ⅲ的峰形为 d×t，d 反映出一个较大的 ^3J，从三重峰看出产生 ^4J 耦合的是两个氢。峰组Ⅳ为 d×d，对应两个 ^3J。综合以上分析有结构单元：



由积分曲线知峰组Ⅴ对应两个氢，即 CH_2。它表现出明显的三重峰，说明相邻于 CH_2。从它的化学位移约为 4.4ppm 可知它连接强电负性的杂原子。该化合物的杂原子为 O 及 N，N 已推断在吡啶环上，故峰组Ⅴ的 CH_2 的另一侧应与 O 相连。从表 2.6 可知，若 CH_2 只连接 O，其 δ 值不可能高达 4.4ppm，因此该 CH_2 应与 —C(=O)—O— 相连。该化合物除吡啶环外，还剩下一个饱和度；分子中含有两个 O；该 CH_2 与 —C(=O)—O— 相连的假设满足了几方面的要求。

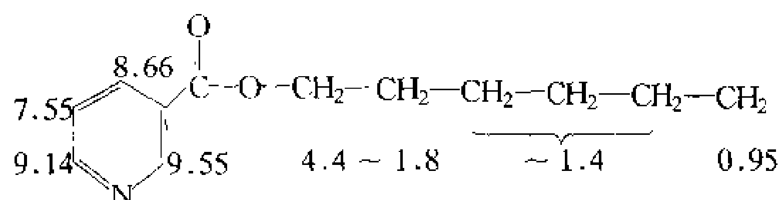
δ＝1.2—2.1ppm 的峰组显示出典型的长、直链 CH_2 峰形。在其低场处，可辨认出

β-CH_2 的峰尖，其余的 CH_2 因 δ 值很靠近，其谱峰粗看为一单峰，是一强耦合体系。

峰组Ⅶ相应三个氢，应是端甲基。因为与它相邻的 CH_2 处于强耦合体系之中，所以此甲基表现出虚假耦合现象，高场的外侧峰很不明显。

综合上述分析，得到下面唯一的结构式及指定。

上述分析中实际已包含了指认的内容。再补充两点：1）在 δ=8.66ppm 处的氢与两个 α-C 上的氢有相同的耦合常数，它又与 δ=7.55ppm 的氢形成 ^3J 耦合，因此，它的峰形是 d×t。2）δ=7.55ppm 的氢两侧邻碳上都有氢，但两 ^3J 不同，因此它的峰形是 d×d。



例二：某化合物分子式为 $C_{21}H_{18}O_3$，结构已知，其氢谱如图 2.31 所示，试对该谱图进行指认。

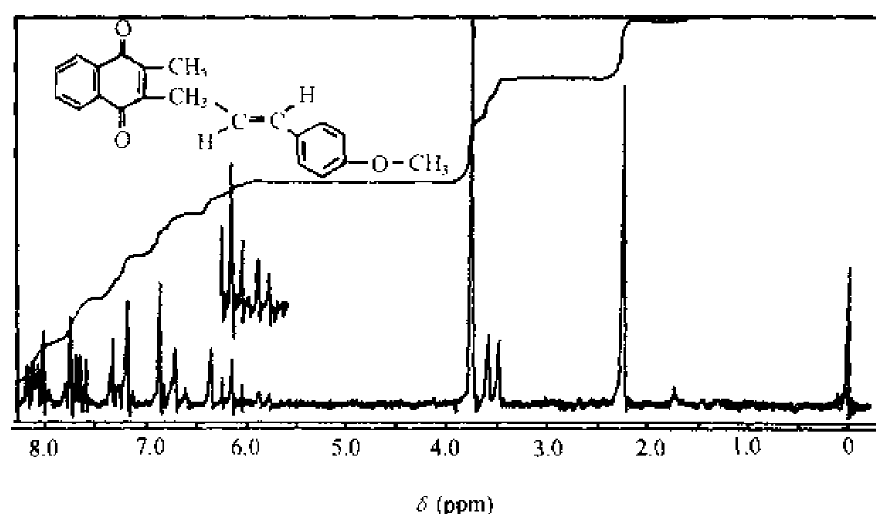


图 2.31

解：我们仍从低场至高场进行分析。

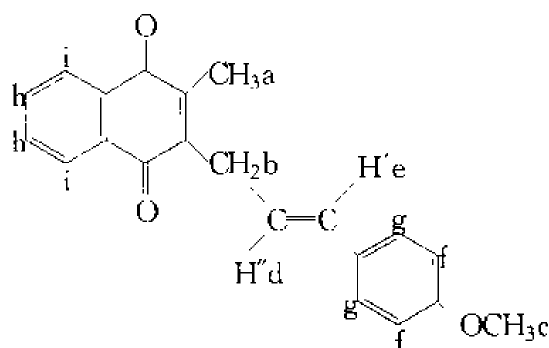
从 δ=8.3ppm—7.6ppm 的复杂谱线可看到它们构成左右对称的两组峰，从积分曲线又知它们各对应两个氢，由此可知该二峰组对应于相同基团邻位取代苯环的 AA′BB′ 体系（结构式中两取代基并不等同，但非常接近）。

δ=7.3—6.7ppm 的峰组粗看为对称的四重峰，它们又对应四个氢，由此可知它们是苯环对位取代的 AA′BB′体系。

δ=6.6—5.75ppm 的峰组代表烯氢的谱线，从积分曲线知它们对应两个氢。从这段积分曲线的半高处往下作垂线，将积分曲线下方的谱线分为左右两部分，左侧双峰对应一个氢，右侧两组三重峰对应另一个氢。该图是在 60 兆周仪器上作的，从谱线裂距可知产生二裂分的耦合常数约为 17Hz，它相应于反式二氢的 ^3J 值，三重峰的间距均为

7Hz，它符合于脂肪链上的^3J 值，从这里可知该烯氢与 CH_2 是相连的。

其余的峰组都比较简单，我们可以标注指认结果如下（英文字母从 a 到 i 的顺序表示从高场到低场的顺序）：



需说明的是—OCH_3 是第一类取代基团，因此 $\delta_f<\delta_g$； $-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-$ 是第三类取代基团，因此 $\delta_i>\delta_h$。

例三：某未知物分子式为 $C_6H_4OCl_2$，其氢谱低场部分如图 2.32 所示，高场部分在 5.89ppm 处有一尖锐单峰（一个氢），经重水交换后消失。

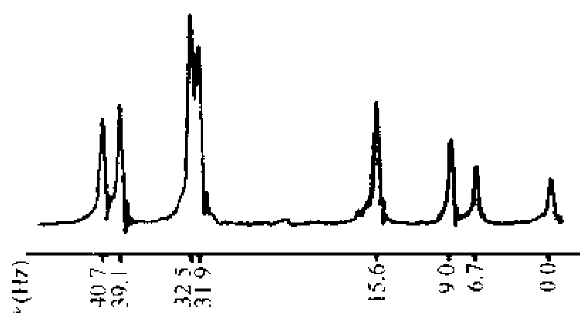
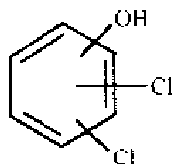


图 2.32

解：由题所述，5.89ppm 处的尖锐单峰对应一个活泼氢，结合分子式知其为羟基。

从分子式计算未知物不饱和度为 4，氢谱低场部分的吸收也处于苯环氢的范围，因此，未知物为取代苯环，现已知有羟基取代，剩下的两个取代基应该是氯原子，即该化合物结构为：



进一步应找出各取代基的相互取代位置。从图 2.32 可知该图为一典型的 AB_2 体系谱图，也就是说苯环上的取代具有对称性，因此未知物的结构有两种可能：2，6-二氯酚或 3，5-二氯酚。为区别二者，可通过对 J_{AB}的计算来判别。

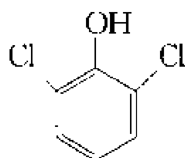
由式（2-25），AB_2 体系中：

$$J_{AB}=\frac{1}{3}\left[(\nu_1-\nu_4)+(\nu_6-\nu_8)\right]$$

代入具体数值得：

$$J_{AB}=\frac{1}{3}\left[(15.6-0)+(40.7-32.5)\right]\text{Hz}$$
$$=7.93\text{Hz}$$

7.93Hz 相当于苯环上的^3J 而不是^4J，由此可得出明确结论：未知物应是2，6-二氯酚：



例四：未知物分子式为 C_7H_9N。其核磁共振氢谱如图 2.33 所示。试推出其结构。

解：首先计算出该化合物不饱和度为 4，因此应估计未知物包含一个苯环或吡啶环，由于分子式含氮，所以含吡啶环的可能性较大。

积分曲线显示从低场到高场几种氢原子数之比为 1:2:3:3.

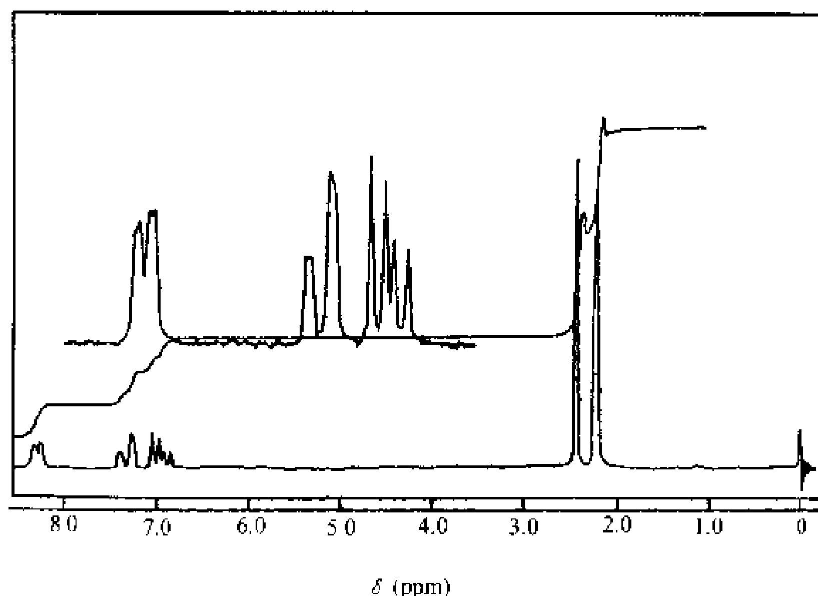


图 2.33

高场部分 2.20 及 2.42ppm 的两个尖锐单峰各对应三个氢原子，从二峰的间距（0.22ppm，13.2Hz）可知，它们不可能是耦合分裂产生的两重峰。综上所述，它们各自代表一个未被耦合分裂的甲基。

扣除两个甲基后，分子式只剩 C_5H_3N，化合物的不饱和度已知为 4，因而未知物结构必为二甲基吡啶。

为确定两个甲基的取代位置，我们必须对氢谱的低场部分进行分析。可以看出，低场峰组呈现 ABX 体系谱线。对 ABX 体系的 X 部分可找出：

ν_X（X 部分峰组中心位置）=8.285ppm。对 ABX 体系的 AB 部分可以找到两个 ab 亚谱：Q 亚谱：7.398、7.271、7.053、6.926ppm；P 亚谱：7.380、7.253、6.971、

6.844ppm。为便于进行后续的计算，现将两个亚谱的八条谱线的 ppm 单位改为用 Hz 表示，并将 6.844ppm 的谱线的 Hz 数定为零。因此，这两个 ab 亚谱为 Q 亚谱：33.28、25.64、12.55、4.91Hz；P 亚谱：32.19、24.55、7.64、0Hz。由任何一个亚谱可计算出：

$$J_{AB}=7.64\text{Hz}$$

从上述两组亚谱的数据也可算出：

$$P=24.55\text{Hz}$$

$$Q=20.73\text{Hz}$$

两组亚谱中心值之差：

$$|\bar{\nu}_{+}-\bar{\nu}_{-}|=3\text{Hz}$$

由此可算出（参阅 2.4.4）

$$|J_{AX}+J_{BX}|=2|\bar{\nu}_{+}-\bar{\nu}_{-}|=6\text{Hz}$$

这正好对应于 X 部分外侧二强峰的间距（0.100ppm）。X 部分四谱线强度相近且内侧二强峰间距为 3.82Hz（0.064ppm），这正好与 P-Q 相应，由此可知 J_{AX}与 J_{BX}同号。

利用（2-18）式，对 P 亚谱可算出

$$\nu_{a+}=27.76\text{Hz}$$

$$\nu_{b+}=4.43\text{Hz}$$

同样，对 Q 亚谱可算出

$$\nu_{a-}=28.73\text{Hz}$$

$$\nu_{b-}=9.46\text{Hz}$$

因 J_{AX}与 J_{BX}同号，则

$$J_{AX}=|\nu_{a+}-\nu_{a-}|=|27.76-28.73|\text{Hz}=0.97\text{Hz}$$

$$\delta_{A}=\frac{1}{2}(\nu_{a+}+\nu_{a-})=\frac{1}{2}(27.76+28.73)=28.245\text{Hz}$$

再进行单位互换，28.245Hz 应为 7.314ppm。

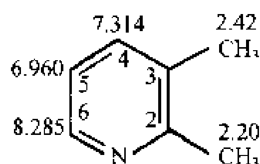
$$J_{BX}=|\nu_{b+}-\nu_{b-}|=|4.43-9.46|\text{Hz}=5.03\text{Hz}$$

$$\delta_{B}=\frac{1}{2}(\nu_{b+}+\nu_{b-})=\frac{1}{2}(4.43+9.46)\text{ Hz}=6.945\text{Hz}$$

同理，6.945Hz 可换算为 6.960ppm。

从吡啶环上剩余的三个氢之间的耦合常数：7.64Hz、5.03Hz、0.97Hz 可知这三个氢是相邻的 4－、5－、6－位三个氢（$J_{45}=7.64$，$J_{56}=5.03$，$J_{46}=0.97$Hz），从这三个氢的 δ 值可得出同样的结论（$\nu_{4-H}=7.314$ppm，$\nu_{5-H}=6.960$ppm，$\nu_{6-H}=8.285$ppm）。

因此，该化合物结构为：



例五：某未知物分子式为 $C_8H_{18}O_2$，其核磁共振氢谱如图 2.34 所示，积分曲线未给出，但知从低场往高场的四个峰组所对应的氢数为 2:3:1:12，推导其结构。

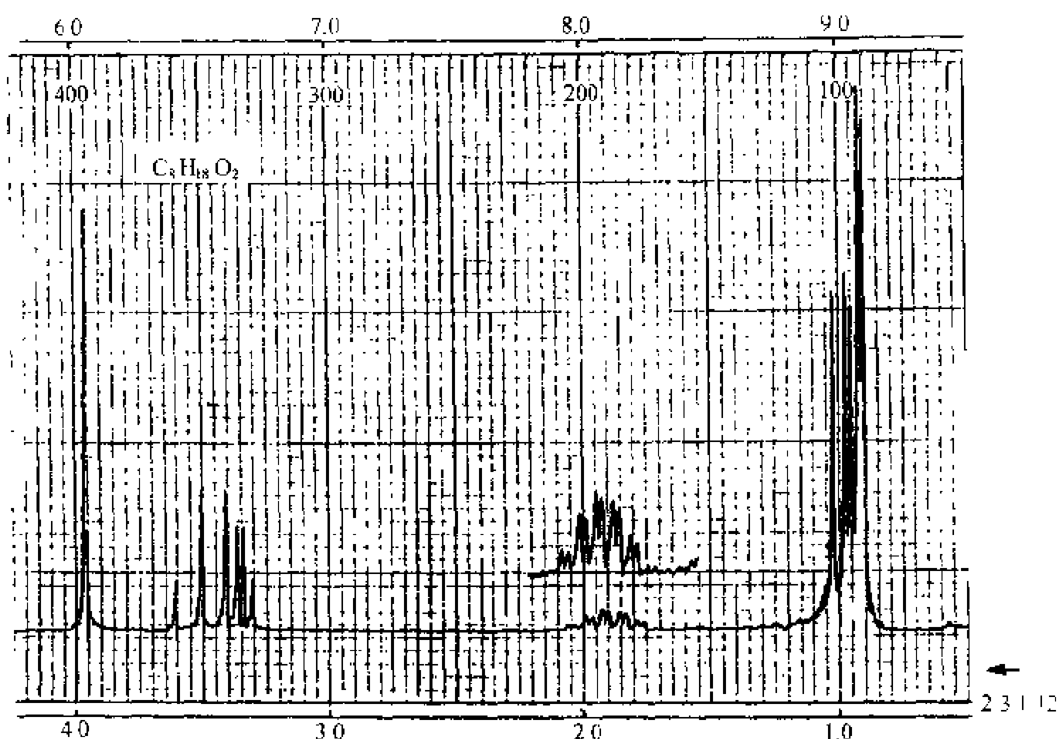


图 2.34

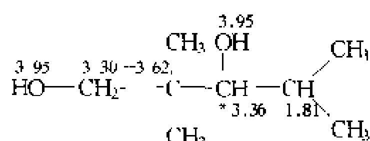
解：这个例子也清楚地说明了峰形分析的作用。

首先分析 $\delta = 3.30 - 3.62$ppm 的峰组。虽然乍一看似乎有一个 1:3:3:1 的四重峰（特别是谱线间的跨距的确相等），但仔细分析即可排除，因为我们找不到在别的峰组中有这个跨距。耦合作用是相互的，耦合裂分的间距不可能只在一个峰组中显示。因此上述的四条谱线实在是 AB 体系四条谱线的一个特殊情形。从高、低两谱线的间距，知 $J \approx 11$Hz（该谱图由 100MHz 谱仪作出的）为 ^2J 数值，因而知道这是一个孤立的 CH_2，两氢化学不等价而产生了这样的峰形。$\delta = 3.36$ppm 处的跨距小的双峰（$J \approx 2.5$Hz），应是另一个氢的峰组，并从其间距知它和 $\delta = 1.81$ppm 附近的峰组的一组裂分间距相等，说明这两个氢有 ^3J 耦合关系。这样低的 ^3J 数值，说明有电负性基团取代的影响。

$\delta = 1.81$ppm 附近的峰组还显示另一间距，即另一耦合常数，$J \approx 7$Hz（这是无电负性基团取代时，正常的链状 CH 之间的 ^3J 值）。此间距在最高场的峰之间可找到相同的等间距。

$\delta = 0.95$ppm 附近的峰组共对应 12 个氢。它共显示 5 条谱线。从低场方向往高场方向命名为 1 至 5。上述的 7Hz 的间距正好等于 1—3，2—5 之间的间距。这说明 1，3；2，5（谱线的一部分）与 $\delta = 1.81$Hz 的氢有 ^3J 耦合关系，而 4，5（一部分）是两个孤立的甲基。

综合上述的分析，我们可知未知物结构为：



由于分子无对称面，又有手性碳原子（标注 * 者），因而季碳上的两个甲基不是化学等价的，δ 值不同；CH 上的两个甲基也是如此。CH_2 上的两个氢亦非化学等价。

两个 OH，因是快交换基团，都在 $\delta=3.95$ 处出峰，且峰形较窄。

例六：化合物（C2-19）各峰组的放大图如图 2.35 所示，试对各峰组的耦合裂分进行讨论。

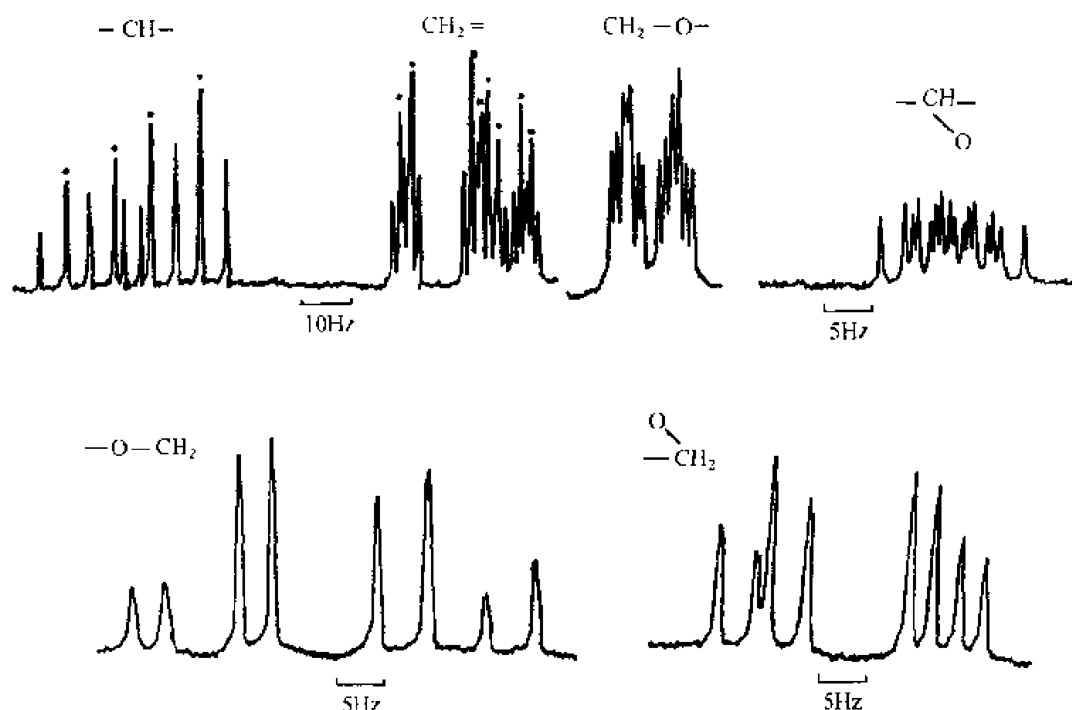
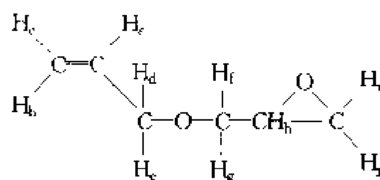


图 2.35

解：化合物（C2-19）：



的氢谱见图 2.24。这里仅对各峰组的耦合裂分情况进行分析。

现从低场部分开始分析。

$CH_2=\dot{C}H—CH_2—$（H_a）：前面已多次讨论过这样的氢的谱峰。该氢的峰形为 d×d×t，分别对应三个偶合常数：$J_{反}$、$J_{顺}$ 和 ^3J。从四组三重峰的中心峰（标以“·”）可方便的量出 $J_{反}$ 和 $J_{顺}$（1 与 2 或 3 与 4 圆点之间的距离为 $J_{顺}$，1 与 3 或 2 与 4 圆点之间

的距离为$J_反$)。三重峰中心与其左（或右）侧峰之间的距离为^3J。

$\overset{*}{H}_2C=CH$（H_b和H_c）：H_b受H_a耦合裂分（耦合常数$J_反$），又受H_c耦合裂分（耦合常数^2J，其数值较小），亦受H_d和H_e的长程耦合裂分（耦合常数^4J）。若无谱线重叠，H_b的峰组应观察到12重峰（d×d×t）。上述三个J中，^4J最小，现将反映^4J耦合裂分的三重峰中心用"•"标出，近距离二圆点间的距离为^2J，1与3或2与4圆点之间的距离为$J_反$，此距离和H_a谱峰中1、3（或2、4）圆点之间的距离是相等的。

H_c的分析类似于H_b，不再重复。现仅补充：H_c的四组三重峰中心标注了"×"。

$H_2C=CH-\overset{*}{C}H_2-$（$H_d$和$H_e$）：它们被$H_a$裂分为双峰（耦合常数$^3J$），再被$H_b$和$H_c$进一步三裂分（耦合常数$^4J$）。由于$H_d$和$H_e$非化学等价（参阅2.3.1），但二者$\delta$值相差较小，因此该$CH_2$的峰形在d×t的基础上进一步有一个小间距的二裂分。

$O-\overset{*}{C}H_2-CH$（H_f和H_g）：由于该CH_2与手性碳原子相连，两个氢原子非化学等价且二者的δ值相差较大，可以把H_f和H_g的谱线近似地分析为二氢构成AB体系再被H_h裂分。图中可明显地看到AB体系的四重峰再进一步裂分。H_f和H_h的耦合常数与H_g和H_h的耦合常数不相等，因此AB体系的每一侧的二谱线进一步二裂分的间距不等。除上述耦合裂分之外，H_f和H_g的谱线还可看出长程耦合的存在（它们的八条谱线中，高场一侧四条谱线宽度的增加更明显些）。

H_h：上面已讲，H_h和H_f，H_h和H_g的耦合常数不等。H_h的另一侧，H_i和H_j为三员环上同碳二氢，二者分别与H_h的耦合常数值也有明显差别。因此H_h呈现16重峰。(d×d×d×d)。每个J对应的裂距在H_h的峰组中都重复8次，在该峰组中，若从高场往低场方向编号为1—16，这四个J重复出现的裂距为：

1—2、3—6、4—7、5—9、8—12、10—13、11—14、15—16；

1—3、2—6、4—8、5—10、7—12、9—13、11—15、14—16；

1—4、2—7、3—8、5—11、6—12、9—14、10—15、13—16；

1—5、2—9、3—10、4—11、6—13、7—14、8—15、12—16。

H_i和H_j：它们是三员环上同碳二氢，非化学等价，但二者的δ值相差不大，它们峰组的裂分情况类似H_f和H_g，此处不再赘述。

综合参考文献

[G1] H.Günther, NMR Spektroskopie, 3.neubearbeitete und erweiterte Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992

[G2] 梁晓天，核磁共振，高分辨氢谱的解析和应用，科学出版社，1976

参 考 文 献

[1] E.D.Becker, High Resolution NMR, 2nd Ed.Academic Press, 1980

[2] 籔田健吉，核磁気共鳴法，オーム社，1964

[3] J.T.Clerc et al, Structural Analysis of Organic Compounds, Budapest Akademiai kiado, 1981

[4] L.F.Johnson, R.H.Bible, Interpretation of NMR Spectra, The American Chemical Society, 1977

[5] 华玉新，宁永成等，波谱学杂志，6，294－299（1989）

[6] W.B.Jennings, Chem. Rev., 75, No.3, 307－322 (1975)

[7] J.A.Pople, W.G.Schneider, H.J.Bernstein. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, 1959
[8] J.W.Emsley, J.Feeney, L.H.Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, 1965
[9] N.F.Chamberlain, The Practice of NMR Spectroscopy, with Spectra-Structure Correlations for Hydrogen-1, Plenum, 1974
[10] R.M. Silverstein, G.C.Bassler, T.C.Morrill, Spectroscopic Identification of Organic Compounds, 5th Ed, John Wiley & Sons, Inc., 1991
[11] J.H.Noggle, R.E.Schirmer, The Nuclear Overhauser Effect, Chemical Applications, Academic Press, New York, 1971
[12] D.Neuhaus, M.Williamson, The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis, VCH, 1989
[13] H.S.Gutowsky et al., J. Chem. Phys., 25, No.6 pp1228~1234 (1956)
[14] J.I.Kaplan, G.Fraenkel, NMR of Chemically Exchanging System, Academic Press, 1980
[15] 宁永成，陈智等，核化学与放射化学，4，No.1.1－6 (1982)
[16] J.B.Lambert, H.F.Shurvell, L.Verbit, R.G.Cooks, G.H.Stout, Organic Structural Analysis, MacMillan, 1976

第三章　核磁共振碳谱

3.1　概　　述

3.1.1　核磁共振碳谱的优点

1）碳原子构成有机化合物的骨架，掌握有关碳原子的信息在有机物结构鉴定中具有重要意义。从这个角度来看，碳谱（^{13}C NMR spectra）的重要性大于氢谱。

苯环六取代，乙烯四取代，饱和碳原子的四取代等，从氢谱不能得到直接的信息，碳谱则不受影响。

有些官能团不含氢，但含碳，如 >C=O 、 >C=C=C< 、 —N=C=O 、 —N=C=S 等，因此从碳谱也能得到直接信息。

2）常见有机化合物氢谱的 δ 值很少超过 10ppm，而其碳谱的变化范围则可超过 200ppm。由于碳谱的化学位移变化范围比氢谱大十几倍，化合物结构上的细微变化可望在碳谱上得到反映。分子量在三四百以内的有机化合物，若无分子对称性，原则上可期待每个碳原子有其可分辨的 δ 值。若去掉碳、氢原子之间的耦合，在上述条件下，每个碳原子对应一条尖锐、分离的谱线。但对氢谱而言，由于化学位移差距小，加之耦合作用产生的谱线分裂，经常出现谱线的重叠，甚至重叠严重。

3）碳谱有多种多重共振方法，近年来又发展了几种区别碳原子级数（伯、仲、叔、季）的方法，较之于氢谱信息丰富、结论清楚。

如前所述，通过碳谱能对未知物得到概观的了解：分子中有多少个碳原子；它们各属于哪些基团；伯、仲、叔、季碳原子各有多少；等等。

4）碳原子的弛豫时间较长，能被准确测定，由此可帮助对碳原子进行指认，从而有助于推断结构（弛豫时间的测量还有其它用途）。

图 3.1 及图 3.2 是化合物（C3-1）的氢谱和常规（全去耦）碳谱。由图 3.1 可见大量谱峰重叠，难以分析；而常规碳谱得到了 24 条谱线，仅有三个碳原子的谱线与别的碳原子偶然重合。

3.1.2　测定碳谱的困难

上面叙述了碳谱的优点。这些优点虽早为人们所认识或估计，但碳谱的发展相对于氢谱约晚 20 年。这是因为^{13}C 核的 γ 仅约为^{1}H 的 1/4，^{13}C 核的天然丰度也仅约为^{1}H 的 1/100，因而灵敏度很低。早期^{13}C 核磁共振的研究，都采用富集^{13}C 的样品。在脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪问市之后，碳谱才能用于常规分析，各种研究才蓬勃开展。

由于测定碳谱所需的样品较氢谱多得多，积累碳谱数据的速度较氢谱仍慢不少。随着核磁谱仪工作频率的不断提高，这种情况可逐渐改善。

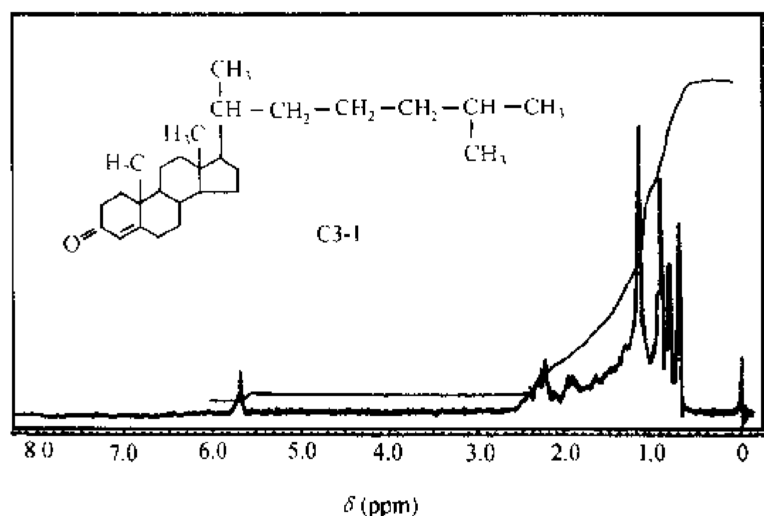


图 3.1　C3-1 氢谱

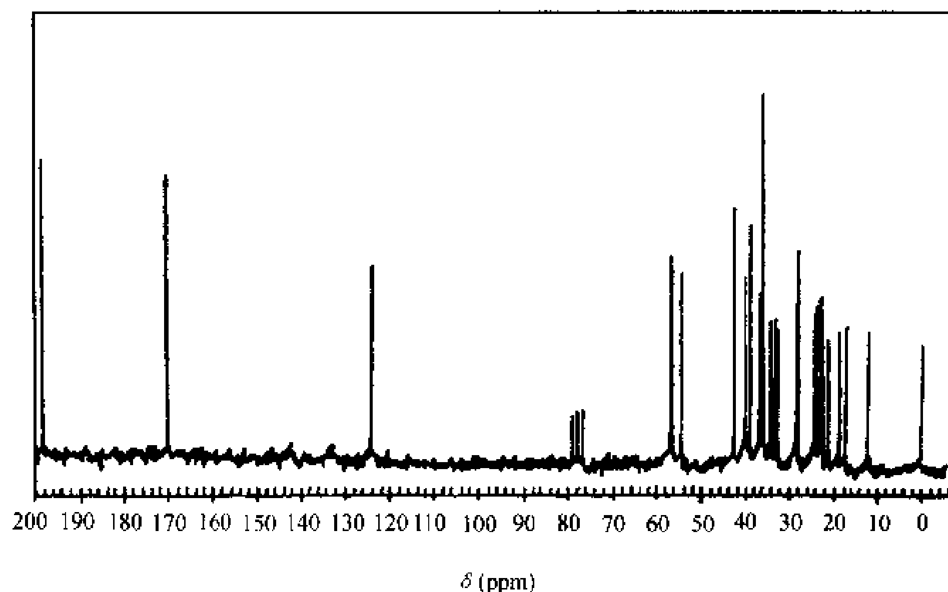


图 3.2　C3-1 碳谱

3.1.3 碳谱谱图

最常见的碳谱采用全去耦方法，每一种化学等价的碳原子只有一条谱线。原来被氢耦合分裂的几条谱线并为一条，谱线强度增加。在去耦的同时，有核 Overhauser 效应，信号更为增强。但不同碳原子的 T_1 不等，这对峰高的影响不一样；不同核的 NOE 也不同；因此，在全去耦的碳谱中，峰高不能定量地反映碳原子数量（采用一定的脉冲序列也可以对碳原子定量）。

由上所述，碳谱中最重要的信息是化学位移。

在实际应用中，碳谱和氢谱是相互补充的。

前两章所讲的很多内容对碳谱仍然适用，本章将着重阐述有关碳谱的特定内容。

3.2 化学位移

不像氢原子处于分子的“外围”，碳原子构成了有机化合物的骨架，因此分子结构的变化在碳谱中可得到较好的反映。以烷基而论，氢谱中 δ 的变化范围大约只有 3ppm 而碳谱中可达 80—90ppm。以取代苯环而论，氢谱中 δ 的变化范围大约只有 1.5ppm 而碳谱中可达 60ppm。

在按常见官能团讨论其 δ 值之前，下面先就 δ_C 作一概括的分析。

3.2.1 ^{13}C 谱化学位移的决定因素是顺磁屏蔽

在第一章中，(1-15) 式已表达了屏蔽常数 σ 的通式。氢谱中 σ_d 起主要作用，而碳谱中 σ_p 则起主要作用。对孤立的球形原子，其 σ_d 可用 Lamb 公式计算：

$$\sigma_d = \frac{e^2}{3mC^2}\sum_i \langle r_i^{-1} \rangle \qquad (3\text{-}1)$$

式中 $\langle r_i^{-1} \rangle$ 是第 i 个电子处于基态时与核的距离倒数的平均值；

C 为光速；

m、e 分别为原子的质量和电荷。

用 (3-1) 式可以估算，在碳原子的 $2p$ 轨道中增添一个电子，该屏蔽作用将产生 14ppm 的高场方向的位移；实际上，若苯环上 π 电荷密度变化 1，δ 可变化约 160ppm。由此可见，不能用抗磁屏蔽来解释碳谱化学位移可达到的宽广范围。M.Karplus 和 J.A.Pople 对顺磁屏蔽进行了计算[1,2]，其结果至今仍为多本专著所引用：

$$\sigma_p = -\frac{e^2h^2}{2m^2C^2}(\Delta E)^{-1}\langle r^{-3} \rangle_{2p}\left[Q_{AA} + \sum_B Q_{AB}\right] \qquad (3\text{-}2)$$

式中 负号表示 σ_p 与 σ_d 符号相反，$|\sigma_p|$ 越大，去屏蔽越强，共振位置越在低场；

$(\Delta E)^{-1}$ 为平均电子激发能的倒数；

$\langle r^{-3} \rangle_{2p}$ 为 $2p$ 电子和核距离立方倒数的平均值；

Q 为分子轨道理论中的键级，Q_{AA} 为所考虑的核的 $2p$ 轨道电子密度的贡献，Q_{AB} 为所考虑的核与其相连的核的键之键级。

式中 ΔE、r、Q 三者是互相影响的，但为定性地估计各项的影响，下面对它们分别地加以讨论。

σ_p 明显地依赖于 ΔE，sp^3 碳原子只有 σ 键，电子能级的跃迁为 $\sigma \rightarrow \sigma^*$（有关各种键电子跃迁的讨论请参阅第八章），紫外吸收在远紫外端，ΔE 大，$(\Delta E)^{-1}$ 小，$|\sigma_p|$ 小，去屏蔽弱，因此共振在高场。醛、酮的羰基则是另一极端，其电子能级的跃迁为 $n \rightarrow \pi^*$，紫外吸收在约 280nm，ΔE 小，$(\Delta E)^{-1}$ 大，$|\sigma_p|$ 大，去屏蔽强，因此共振在低场。

下面讨论键级项的影响。详细的讨论请参阅文献[2]，这里仅叙述主要的结论。

各种碳原子 Q_{AA} 值相差不大，Q_{AB} 则变化较大。其计算可用式 (3-3)：

$$Q_{AB} = -\frac{2}{3}\left[P_{x_A x_B}\left(P_{y_A y_B} + P_{z_A z_B}\right) + P_{y_A y_B} P_{z_A z_B}\right] \tag{3-3}$$

式中 $P_{x_A x_B}$是生成 σ 键的两个 $2p\sigma$ 原子轨道键级，$P_{y_A y_B}$和 $P_{z_A z_B}$则是两个 π 键级

将几种碳原子 $P_{x_A x_B}$、$P_{y_A y_B}$、$P_{z_A z_B}$及按（3-3）式计算的 Q_{AB}值进行归纳，就得到表 3.1。

表 3.1　某些脂肪族化合物碳原子 Q_{AB}的计算值

	$P_{x_A x_B}$ ($P_{x_A x_C}$)	$P_{y_A y_B}$ ($P_{y_A y_C}$)	$P_{z_A z_B}$ ($P_{z_A z_C}$)	ΣQ_{AB}
$CH_3—CH_3$	$-\frac{3}{4}$	0	0	0
$CH_2=CH_2$	$-\frac{2}{3}$	0	1	0.444
$CH≡CH$	$\frac{1}{2}$	1	1	0
$\underset{C}{CH_2}=\underset{A}{C}=\underset{B}{CH_2}$, ($C_A=C_B$)	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	0	1	0.770
($C_C=C_A$)	$\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$	(1)	(0)	

从表 3.1 可知，sp 杂化的碳原子由于 $Q_{AB}=0$，因此—C≡C—碳原子相比于 >C=C< 碳原子在高场共振，这个结果和氢谱的情况是类似的。

综合考虑平均激发能和键级的影响，对几种常见基团可总结为表 3.2。

表 3.2　键级和平均激发能对^{13}C化学位移的影响[G1]

化合物类型	杂化类型	ΣQ_{AB}	ΔE (eV)	δ_C (ppm)
烷	sp^3	0	~10 (σ—σ^*)	0—50
烯、芳环	sp^2	0.4	~8 (π—π^*)	100—150
炔	sp	0	~8 (π—π^*)	50—80
叠烯（中心碳原子）	sp^2	0.8	~8 (π—π^*)	200
酮	sp^2	0.4	~7 (n—π^*)	200

下面考虑 $2p$ 轨道电子密度对 δ_C 的影响。

碳原子 $2p$ 轨道电子密度的增加，$2p$ 轨道将扩大，r^{-3}将减小，$|\sigma_p|$亦减小，共振在高场。对一系列具有不同 π 电子密度的芳环化合物进行研究发现，δ_C 与 π 电子密度有较好的线性关系，如图 3.3 所示。

从图可导出：

$$\delta_C = -160\rho + 287.5 \tag{3-4}$$

式中 ρ 为 π 电子密度，即共用 π 电子数目/共轭体系碳原子数之值。由（3-4）式可知，在碳原子 $2p$ 轨道上平均增加或减少一个电子，将使碳原子的 δ 值产生 160ppm 的移动，它远远超过了抗磁屏蔽的影响（增加一个 $2p$ 电子仅变化 δ 值 14ppm）。

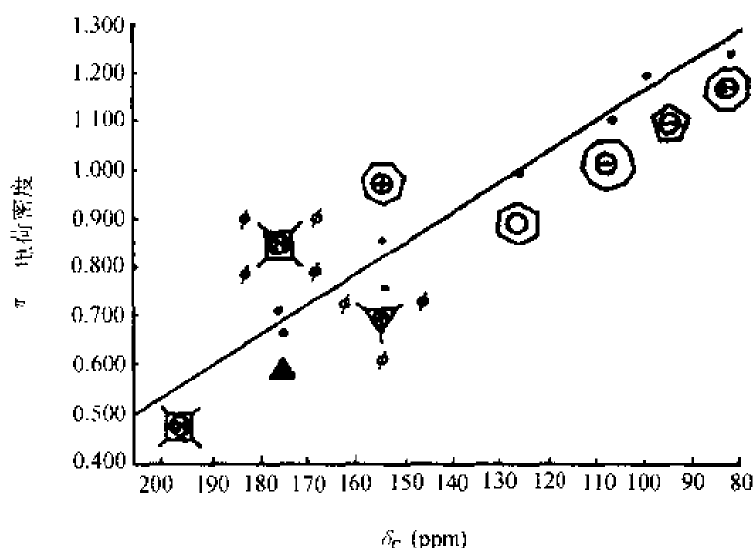


图 3.3 δ_C 与 π 电子密度的关系

由上所述，取代基的诱导效应可得到清楚的说明。当碳原子与电负性基团相连时，碳原子电子密度下降，轨道收缩，r 减小，r^{-3}增大、$|\sigma_p|$增大，共振在低场。所以，无论是氢谱中基于以抗磁屏蔽为主的考虑，还是碳谱中基于以顺磁屏蔽为主的考虑，电负性基团的诱导效应都使其相邻原子 δ 值增大。但需注意，这相同的变化趋势对应了不同的机理，再者，诱导效应在碳谱中引起 δ 值的改变范围大。

从上面讨论可以看出，用（3-2）式能较好地解释常见官能团 δ 值变化的范围。

前面概括性地讨论了平均电子激发能、键级、2p 轨道电子密度对 δ_C 的影响。下面将从结构的、立体化学的角度，具体讨论若干影响因素对几种常见官能团 δ_C 的影响。至于氢键及介质等对 δ_C 的影响，则将在本节末尾讨论。

3.2.2 链状烷烃及其衍生物

1. 影响 δ 的因素

1）取代基的电负性

对脂肪族链状烷基的碳原子来说，取代基的电负性是影响其 δ 值的主要因素。电负性基团的取代对 α-碳原子产生明显低场位移，对 β-碳原子亦稍有低场位移作用。当脂肪链的碳原子不连杂原子时，一般情况下 δ 在 55ppm 以内，当连杂原子时，δ 值可达 80ppm 或更大。

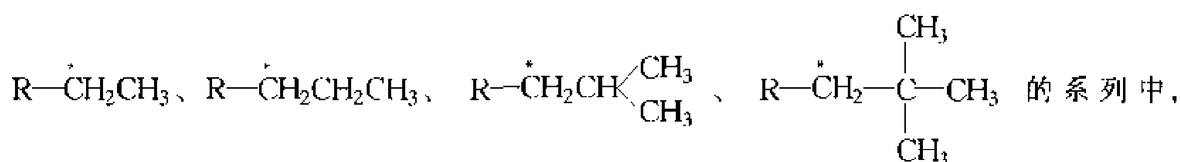
2）空间效应

ⓐ 取代烷基的密集性

当脂肪链碳原子上的氢被烷基取代后，其 δ 值也就相应增大，如：

$R=CH_3$：	CH_3R	CH_2R_2	CHR_3	CR_4
δ（ppm）：	5.7	15.4	24.3	31.4

另外，取代的烷基越大、越具分枝，被取代的碳原子的 δ 也越大，即在 R—CH_3、



的系列中，δ^*_C 从左到右逐渐增大。

ⓑ γ-旁式效应

各种基团的取代均使 γ 碳原子的共振稍移向高场。前面已讲过，电负性基团的取代使 α-、β-碳原子的共振移向低场，但却使 γ-碳原子的共振移向高场。这种现象可用空间效应来解释。脂肪链是可以旋转的，处于 γ-旁式（γ-gauche）构象（图 3.4）约占 1/3 的时间。当处于此构象时，R“挤压”C_γ 上的氢原子，该 C—H 键的电子移向碳原子，故共振移向高场，经时间平均效应之后，仍为高场位移。

从以上所述可看到碳谱的 δ 值对立体化学很敏感，因此，碳谱 δ 值是研究立体化学的一个重要手段。

3）超共轭效应

周期表中第二周期的杂原子（N、O、F）的取代，使 γ-碳原子的高场位移比烷基取代更为明显。因此，有人提出了超共轭效应：C—X 键短（X 表示上述杂原子），杂原子的孤电子对与 C_α 的 π 电子部分重叠，最后导致 C_γ 的电子密度有所增加。

4）重原子效应

重原子效应有时也称作重卤素（heavy halogen）效应。碳原子上面的氢被电负性基团取代之后，δ 将增大，但若被碘取代后，δ 反而减小，溴也可表现这种性质。当卤素原子与碳原子连接后，它们众多的电子对于碳原子有抗磁屏蔽作用，从而碳原子共振移向高场。

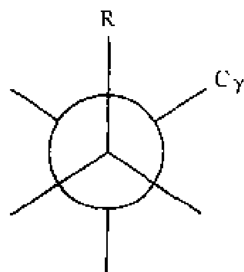


图 3.4　γ-旁式效应

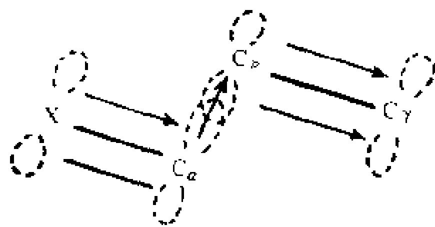


图 3.5　杂原子对 γ-C 电子密度的影响

2. δ 值的近似计算

1）烷烃

烷烃 δ 值的计算有 Grant-Paul 法[1,2] 以及 Lindeman-Adams 法，现介绍后者。

今有结构单元：

其中　n 为所讨论的 k 碳原子上所连氢的数目；

　　m 为 α-碳原子上所连氢的数目。

k 碳原子的化学位移 δ_C（k）可用下式计算：



$$\delta_C(k) = A_n + \sum_{m=0}^{2} N_m^{\alpha}\alpha_{nm} + N^{\gamma}\gamma_n + N^{\delta}\delta_n \tag{3-5}$$

式中：A_n 为与 n 有关的常数；

N^{α}、N^{γ}、N^{δ} 分别为α-位、γ-位、δ-位碳原子的数目；

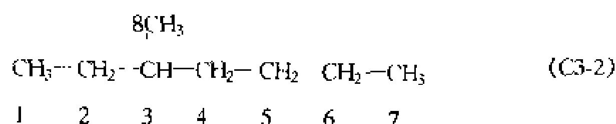
α_{nm}为与 n、m 有关的常数。

各常数的数值如表 3.3 所示。

表 3.3 用于 (3-5) 式中的经验参数

n	A_n	m	α_{nm}	γ_n	δ_n
3	6.80	2	9.56	-2.99	0.49
		1	17.83		
		0	25.48		
2	15.34	2	9.75	-2.69	0.25
		1	16.70		
		0	21.43		
1	23.46	2	6.60	-2.07	~0
		1	11.14		
		0	14.70		
0	27.77	2	2.26	+0.86	~0
		1	3.96		
		0	7.35		

现以化合物（C3-2）中 C-5 的计算为例：



(C3-2)

$$\delta\ (\text{C-5}) = 15.34 + 2\times9.75 + 2\times(-2.69) + 0.25 = 29.7$$

（C3-2）中所有八个碳的计算值及实测值如下所示：

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
计算值：	10.9	29.6	34.6	36.7	29.7	22.7	13.9	19.1
实测值：	11.3	29.7	34.7	36.5	29.7	23.3	14.1	19.3

由上面数据可知，由该公式所得计算值与实测值基本符合。

2）取代链状烷烃

在计算烷烃 δ 值的基础上，链状烷烃衍生物各碳原子的 δ 值可用经验公式（3-6）进行计算。

表 3.4 计算取代链状烷烃 δ_C 的经验参数[G2]

$-R_i$	Z_α		Z_β		Z_γ	Z_δ	Z_ε
	n	iso	n	iso			
—F	70	63	8	6	−7	0	0
—Cl	31	32	10	10	−5	−0.5	0
—Br	20	26	10	10	−4	−0.5	0
—I	−7	4	11	12	−1.5	−1	0
—O—	57	51	7	5	−5	−0.5	0
$—OCOCH_3$	52	45	6.5	5	−4	0	0
—OH	49	41	10	8	−6	0	0
$—SCH_3$	20.5	—	6.5	—	−2.5	0	0
—S—	10.5	—	11.5	—	−3.5	−0.5	0
—SH	10.5	11	11.5	11	−3.5	0	0
$—NH_2$	28.5	24	11.5	10	−5	0	0
—NHR	36.5	30	8	7	−4.5	0.5	−0.5
$—NR_2$	40.5	—	5	—	−4.5	−0.5	0
$—\overset{+}{N}H_3$	26	24	7.5	6	−4.5	0	0
$—\overset{+}{N}R_3$	30.5	—	5.5	—	−7	−0.5	−0.5
$—NO_2$	61.5	57	3	4	4.5	−1	0.5
—NC	27.5	—	6.5	—	−4.5	0	0
—CN	3	1	2.5	3	−3	0.5	0
>C=NOH(顺式)	11.5	—	0.5	—	−2	0	0
>C=NOH(反式)	16	—	4.5	—	−1.5	0	0
—CHO	30	—	−0.5	—	−2.5	0	0
>CO	23	—	3	—	3	0	0
$—COCH_3$	29	23	3	1	−3.5	0	0
—COCl	33	28	2	2	−3.5	0	0
$—COO^-$	24.5	20	3.5	3	−2.5	0	0
$—COOCH_3$ (和 C_2H_5)	22.5	17	2.5	2	−3	0	0
$—CONH_2$	22	—	2.5	—	−3	−0.5	0
—COOH	20	16	2	2	−3	0	0
—Ph	23	17	9	7	−2	0	0
$—CH=CH_2$	20	—	6	—	−0.5	0	0
—C≡CH	4.5	—	5.5	—	−3.5	0.5	0

$$\delta_C(k)=\delta_C(k,\mathrm{RH})+\sum_i Z_{ki}(\mathrm{R}_i) \tag{3-6}$$

式中　$\delta_C(k)$为相对于取代基 R_i 在 k 位置（$k=\alpha$、β、$\gamma\cdots$）的碳原子的 δ 值；

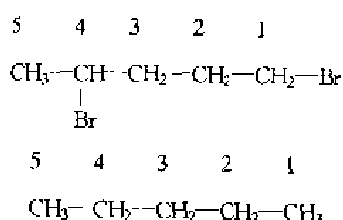
$\delta_C(k,\mathrm{RH})$为在未取代的烷烃中 k 碳原子的 δ 值；

$Z_{ki}(\mathrm{R}_i)$为取代基 R_i 对 k 碳原子的位移增量。

取代基在烷基链端或在烷基链侧的位移增量是不同的，这从表 3.4 可知。

在用（3-6）式进行计算时，应首先计算无取代时的烷烃（参考化合物）各碳原子的 δ 值（或查表找出参考化合物各碳原子的 δ 值），然后用（3-6）式及表 3.4 中的参数进行计算。

例如，要计算 1，4 二溴戊烷各碳原子的化学位移，以正戊烷各碳原子的 δ 值为基础。



用 Lindeman-Admas 公式计算的 δ 值（ppm）	C-5 13.86	C-4 22.10	C-3 34.84	C-2 22.10	C-1 13.86
$Z_{n\text{-}Br}$增量（ppm）	0	−0.5	−4	10	20
$Z_{iso\text{-}Br}$增量（ppm）	10	26	10	4	−0.5
计算值（ppm）	23.86	47.60	40.84	28.10	33.36
实测值（ppm）	26.5	50.0	39.2	30.7	32.8

3.2.3　环烷烃及取代环烷烃

3.2.2 中所讨论的影响脂肪链碳原子 δ 的几个影响因素，对脂环族碳原子仍然适用。需补充的是，当环为刚性时，若取代基处于 γ-旁式位置，空间影响较脂肪链更明显。反之，若处于反式，则空间影响近于零。

环烷的化学位移如表 3.5 所示。从表中可见由四员环到十七员环，δ 值并无大的变化。

取代环己烷 δ_C 用（3-7）式进行计算

$$\delta_C(k)=27.6+\sum_i Z_{ks}(\mathrm{R}_i)+\text{校正项} \tag{3-7}$$

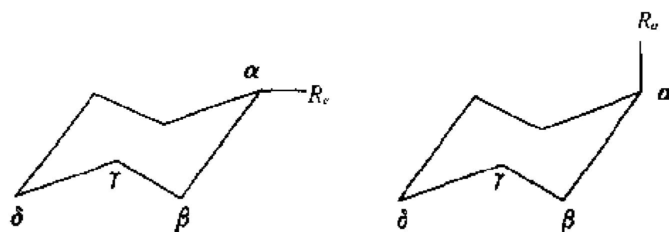
式中　$\delta_C(k)$为取代环己烷中所讨论的碳原子 δ 值，该碳原子处于取代基的 k 位置（$k=\alpha$、$\beta\cdots$）；

Z_{ks}为取代基 R_i 对 k 碳原子产生的位移增量。Z 有两个脚标：第一个脚标 k 表示取代基相对 k 碳原子的位置；第二个脚标 s 为 a 或 e，它们分别表示取代基沿直立键方向或平伏键方向。

表 3.5 环烷的化学位移

环中碳原子数	3	4	5	6	7	8	9	10
δ (ppm)	−2.8	23.1	26.3	27.6	28.2	26.6	25.8	25.0
环中碳原子数	11	12	13	14	15	16	17	
δ (ppm)	25.4	23.2	25.0	24.6	26.4	26.5	26.7	

校正项仅用于有两个（或两个以上）甲基取代的时候，其数值决定于两个取代甲基的空间关系。



取代甲基空间因素校正项：

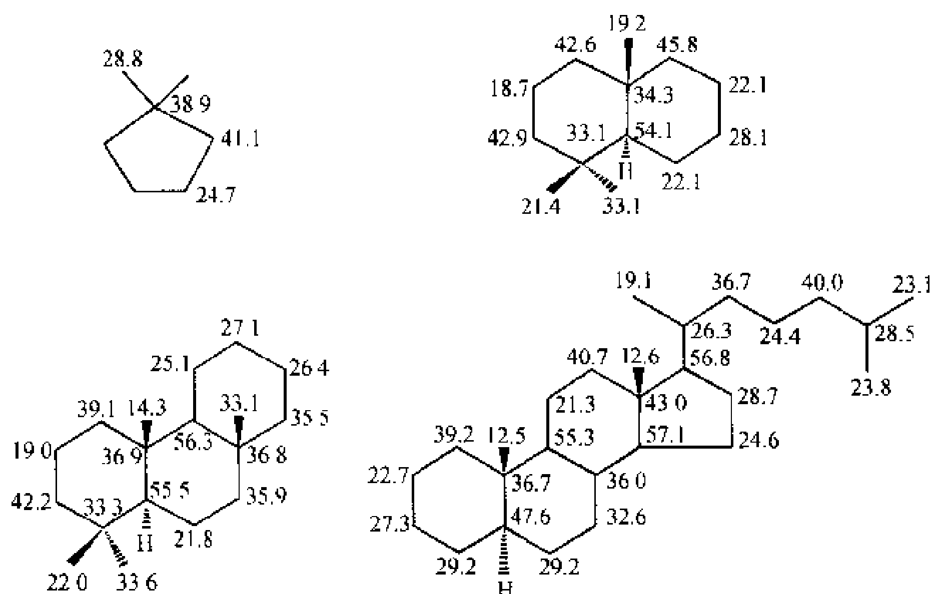
$$\alpha_a\alpha_e\ -3.8 \quad \alpha_e\beta_a\ -2.9 \quad \alpha_e\beta_e\ -2.9$$
$$\alpha_a\beta_e\ -3.4 \quad \beta_a\beta_e\ -1.3 \quad \beta_e\gamma_a\ -0.8$$
$$\beta_a\gamma_e\ +1.6 \quad \gamma_a\gamma_e\ +2.0$$

从表 3.5 看出环烷 δ_C 变化范围小。从（3-7）式及表 3.6 可知环已烷衍生物 δ_C 的计算是简单的。但是，一般的（多环）脂环烷及其衍生物 δ_C 的计算则是困难的。随着环的几何参数（键长、键角）的变化，取代基的位移增量即改变，不同的环的骨架对 δ_C 影响也较大。因此，只有当知道未取代的脂环烷烃的 δ_C 数据时，该脂环烷烃的衍生物（具有相同的骨架）的 δ_C 才可能用表 3.6 的数据作一粗略的估算。

表 3.6 计算取代环已烷 δ_C 的经验参数[G2]

R_i	$Z_{\alpha e}$	$Z_{\alpha a}$	$Z_{\beta e}$	$Z_{\beta a}$	$Z_{\gamma e}$	$Z_{\gamma a}$	$Z_{\delta e}$	$Z_{\delta a}$
CH_3	1.5	6	9	5.5	0	−6.5	−0.3	0
F	61	64	6	3	−3	−7	−3	−2
Cl	33	33	11	7	0	−6	−2	−1
Br	28	25	12	8	1	−6	−1	−1
I	11	3	13	9	2	−4	−2	−1
CN	0	1	3	−1	−2	−5	−2	−1
NC	23	25	7	4	−3	−7	−2	2
OH	39	43	8	5	−3	−7	−2	−1
OCH_3	47	52	4	2	−3	−7	−2	−1
$OCOCH_3$	42	46	5	3	−2	−6	−2	0
NH_2		24	10		−2		−1	

下面是某些脂环烷烃的 δ_C 数据。



从上面的数据可以看到，大基团的取代使被取代碳原子的 δ 值有较大的增加，这再次表明碳谱 δ 值对立体化学很敏感。

3.2.4 烯烃及取代烯烃

1. δ 的范围及影响因素

1) 乙烯的 δ 值为 123.3ppm，取代烯烃一般为 100—150ppm。

在氢谱中，苯环的环电流效应使苯环的氢比链烯的氢共振位置明显移到低场；而在碳谱中，各种磁各向异性效应相对 σ_p 均较弱，因此 $>C=C<$ 与苯环中的碳大致在同一范围内出峰。

2) 类似于脂肪链烷（大致有 $\delta_C > \delta_{CH} > \delta_{CH_2} > \delta_{CH_3}$），对于取代烯，大致有 $\delta_{>C=} > \delta_{-CH=} > \delta_{CH_2=}$。端烯 $=CH_2$ 的 δ 值比有取代基的烯碳原子的 δ 小 10—40ppm。

3) 对比烯和对应的烷，烯的 β-、γ-、δ-、ε-碳原子和对应烷的碳原子的 δ_c 一般相差在 1ppm 之内，α-碳原子往低场位移也只有 4—5ppm。上述希腊字母标注碳原子相对双键的位置。因此烯烃除 α-碳原子以外，其它饱和碳原子均可按烷烃计算。

4) 共轭效应

形成共轭双键时，中间的碳原子因键级减小，共振移向高场。



2. 取代烯烃 δ_C 的近似计算

上面已经讲过，对比烯烃和相应的烷烃，除双键的碳原子及其 α-碳原子之外，其余饱和链的碳原子的 δ 值可按链状烷烃的经验公式进行计算。

烯烃双键碳原子，或取代烯烃双键碳原子的 δ 值，如同链状烷烃的衍生物，仍按

取代基引起的 δ 值增量的加和算出。有两个计算公式，各有其相应的计算参数。

第一个计算公式[G1]为：

$$\delta_C(k) = 123.3 + \sum_i Z_{k_i}(R_i) + \sum_{i'} Z_{k_{i'}}(R_{i'}) + S \tag{3-8}$$

式中 $\delta_C(k)$为所讨论的双键碳原子的 δ 值，该碳原子和取代基的相互位置的标注为：

$$\begin{array}{cccccccc} -C- & C- & C- & C= & C- & C- & C- & C \\ \gamma' & \beta' & \alpha' & & \uparrow k & \alpha & \beta & \gamma \end{array}$$

123.3ppm 为乙烯碳原子的 δ 值；

Z_{k_i} 为 R_i 取代基对 k 位碳原子 δ 值的增量；

$Z_{k_{i'}}$ 为 $R_{i'}$ 取代基（位于所讨论的双键碳原子的另一侧）对 k 碳原子 δ 值的增量；

S 为校正项，它的数值决定于双键上取代基的相互位置。

用于（3-8）式的经验参数由表 3.7 给出。

表 3.7 用（3-8）式计算烯衍生物双键碳原子 δ_C 的经验参数[G1]

R_i	C—C—C—C=C(↑)—C—C—C					
	$Z_{\gamma'}$	$Z_{\beta'}$	$Z_{\alpha'}$	Z_α	Z_β	Z_γ
$-C\langle$	1.5	−1.8	−7.9	10.6	7.2	−1.5
$-C_6H_5$			−11	12		
$-C(CH_3)_3$			−14	25		
—Cl		2	−6	3	1	
—Br		2	−1	−8	0	
—I			7	−38		
—OH		−1	—	—	6	
—OR		−1	−39	29	2	
$-OCOCH_3$			−27	18		
—CHO			13	13		
$-COCH_3$			6	15		
—COOH			9	4		
—COOR			7	6		
—CN			15	−16		

$S_{\alpha\alpha'(反)}$：0.0；$S_{\alpha\alpha'(顺)}$：−1.1；$S_{\alpha\alpha}$：−4.8；$S_{\alpha'\gamma'}$：2.5；$S_{\beta\beta}$：2.3

计算举例：

$$\begin{array}{c} \overset{5}{(CH_3)_2}\overset{4}{CH} \qquad \overset{1}{COOH} \\ \quad \searrow^{3} \quad {}^{2}\swarrow \\ C = C \\ \swarrow \qquad \searrow \\ H \qquad\quad H \end{array} \qquad (C3\text{-}3)$$

	C-3	C-2	
基 准 值	123.3	123.3	基 准 值
Z_α(COOH)	9	4	Z_α(COOH)
Z_α(C)	10.6	−7.9	Z_α(C)
$2Z_\beta$(C)	14.4	−3.6	$2Z_\beta$(C)
$S_{\alpha\alpha'(顺)}$	−1.1	−1.1	$S_{\alpha\alpha}$(顺)
计 算 值	156.2	114.7	
实 测 值	158.3	116.4	

计算烯烃双键碳原子或取代烯烃双键碳原子 δ 值的第二个计算公式如（3-9）式所示[G2]：

$$\delta_C(k)=123.3+\sum_i Z_{k_i}(R_i) \tag{3-9}$$

式中 $Z_{k_i}(R_i)$为 R_i 取代基对 k 位置的碳原子（$k=1$，2）的位移增量。

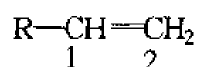


表 3.8 用（3-9）式计算烯烃衍生物双键碳原子的 δ_C 的经验参数[G2]

取 代 基 R_i	Z_1	Z_2
—H	0.0	0.0
$—CH_3$	10.6	−7.9
$—CH_2CH_3$	15.5	−9.7
$—CH_2CH_2CH_3$	14.0	−8.2
$—CH(CH_3)_2$	20.4	−11.5
$—CH_2CH_2CH_2CH_3$	14.6	−8.9
$—C(CH_3)_3$	25.3	−13.3
$—CH_2Cl$	10.2	−6.0
$—CH_2Br$	10.9	−4.5
$—CH_2I$	14.2	−4.0
$—CH_2OH$	14.2	−8.4
$—CH_2OCH_2CH_3$	12.3	−8.8
$—CH{=}CH_2$	13.6	−7.0
—Ph	12.5	−11.0
—F	24.9	−34.3
—Cl	2.6	−6.1
—Br	−7.9	−1.4
—I	−38.1	7.0
$—OCH_3$	29.4	−38.9
$—OCH_2CH_3$	28.5	−39.8

续表 3.8

取 代 基 R_i	Z_1	Z_2
$-OCH_2CH_2CH_2CH_3$	28.1	−40.4
$-OCOCH_3$	18.4	−26.7
$-N^+(CH_3)_3$	19.8	−10.6
—N-吡咯烷酮基	6.5	−29.2
$-NO_2$	22.3	−0.9
—NC	−3.9	−2.7
$-SCH_2-Ph$	18.5	−16.4
$-SO_2CH=CH_2$	14.3	7.9
—CHO	13.1	12.7
$-COCH_3$	15.0	5.8
—COOH	4.2	8.9
$-COOCH_2CH_3$	6.3	7.0
—CN	−15.1	14.2
$-Si(CH_3)_3$	16.9	6.7
$-SiCl_3$	8.7	16.1

对比（3-8）和（3-9）式可知，两种计算方法是相似的。表 3.7 和表 3.8 中相同取代基的位移增量也是相近的。

无论采用哪一套参数计算烯烃衍生物双键碳原子 δ 值，都有误差较大的时候。当双键碳原子上有两个烷基取代时，该碳原子的 δ 计算值一定偏高。

3.2.5 苯环及取代苯环

苯的 δ 值为 128.5ppm。

若苯环上的氢被其它基团所取代，被取代的 C-1 碳原子 δ 值有明显变化，最大幅度可达 35ppm。邻、对位碳原子 δ 值也可能有较大变化，其变化幅度可达 16.5ppm。间位碳原子几乎不改变 δ 值。

1. 影响 δ 值的因素

1）取代基电负性对 C-1δ 值的影响很有规律性，可用图 3.6 表示。

2）取代烷基的分枝加多，使 C-1δ 值增加较多，如：

取代基团	H	$-CH_3$	$-CH_2CH_3$	$-CH(CH_3)_2$	$-C(CH_3)_3$
相对苯的位移（ppm）	0	+9.3	+15.6	+20.2	+22.4

3）重原子效应可产生高场位移，碘的取代会对 C-1 的共振产生很大的高场位移，溴的取代也使 C-1 原子有高场位移.

以上三点是取代基对 C-1 原子 δ 值的影响。

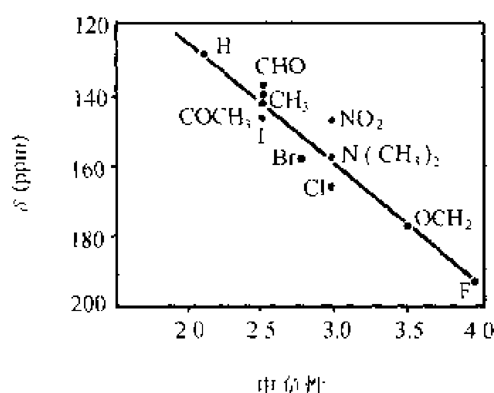
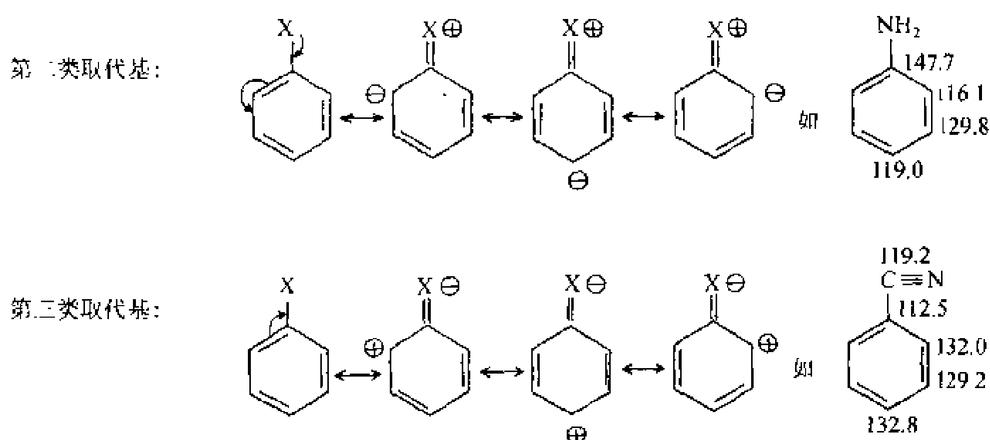


图 3.6 取代基 R 的电负性与苯环上被取代碳原子 δ 值的关系（图中 δ 值是校正了磁各向异性之后的数值）

4）中介（mesomeric）效应

中介效应即共振效应。与氢谱类似，苯环的第二类取代基使邻、对位碳原子共振移向高场；第三类取代基使邻、对位碳原子共振移向低场。这可用下图表明。



需注意：第三类取代基的作用较小，对被取代碳原子的低场位移也小。

5）电场效应对 δ 的影响。仅用共振效应不能完好地解释邻位碳原子的化学位移。以硝基苯为例，邻位碳原子的共振应移向低场，而实际上是移向高场（其 δ 值较苯小 5.3ppm）。这是因为硝基的电场使邻位 C—H 键的电子移向碳原子，从而使该碳原子的共振移向高场。

2. 取代苯环 δ 的近似计算

用（3-10）式可对取代苯环 δ 值作近似计算：

$$\delta_C(k) = 128.5 + \sum_i Z_{k_i}(R_i) \tag{3-10}$$

式中各参数如表 3.9 所示。

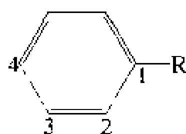


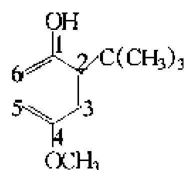
表 3.9 计算取代苯环 δ 值的经验参数[G3]

取代基R	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
—H	0.0	0.0	0.0	0.0
$—CH_3$	9.3	0.6	0.0	−3.1
$—CH_2CH_3$	15.7	−0.6	−0.1	−2.8
$—CH(CH_3)_2$	20.1	−2.0	0.0	−2.5
$—CH_2CH_2CH_2CH_3$	14.2	−0.2	−0.2	−2.8
$—C(CH_3)_3$	22.1	−3.4	−0.4	−3.1
—▽	15.1	−3.3	−0.6	3.6
$—CH_2—Ph$	12.6	−0.1	0.4	−2.5
$—CH_2Cl$	9.1	0.0	0.2	0.2
$—CH_2Br$	9.2	0.1	0.4	−0.3
$—CF_3$	2.6	−3.1	0.4	3.4
$—CH_2OH$	13.0	−1.4	0.0	−1.2
—▽(O)	9.2	−3.1	−0.1	−0.5
$—CH_2NH_2$	14.9	−1.6	−0.2	−2.0
$—CH_2CN$	1.6	−0.7	0.5	−0.7
$—CH=CH_2$	7.6	−1.8	−1.8	−3.5
$—C≡CH$	−6.1	3.8	0.4	−0.2
—Ph	13.0	−1.1	0.5	−1.0
—F	35.1	−14.3	0.9	−4.4
—Cl	6.4	0.2	1.0	−2.0
—Br	−5.4	3.3	2.2	−1.0
—I	−32.3	9.9	2.6	−0.4
—OH	26.9	−12.7	1.4	−7.3
$—O^-$	39.6	−8.2	1.9	−13.6
$—OCH_3$	30.2	−14.7	0.9	−8.1
—O—Ph	29.1	−9.5	0.3	−5.3
$—OCOCH_3$	23.0	−6.4	1.3	−2.3
$—NH_2$	19.2	−12.4	1.3	−9.5
$—NHCH_3$	21.7	−16.2	0.7	−11.8

续表 3.9

取代基 R_i	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4
$-N(CH_3)_2$	22.4	-15.7	0.8	-11.8
$-N(CH_2CH_3)_2$	19.3	-16.5	0.6	-13.0
$-N(Ph)_2$	19.3	-4.4	0.6	-5.9
$-NHCOCH_3$	11.1	-9.9	0.2	-5.6
$-NHNH_2$	22.8	-16.5	0.5	-9.6
$-N{=}N-Ph$	24.0	-5.8	0.3	2.2
$-N^+{\equiv}N$	-12.7	6.0	5.7	16.0
$-NC$	-1.8	-2.2	1.4	0.9
$-NCO$	5.7	-3.6	1.2	2.8
$-NO$	37.4	-7.7	0.8	7.0
$-NO_2$	19.6	-5.3	0.8	6.0
$-SH$	2.2	0.7	0.4	-3.1
$-SCH_3$	9.9	-2.0	0.1	-3.7
$-SC(CH_3)_3$	4.5	9.0	-0.3	0.0
$-SO_2Cl$	15.6	-1.7	1.2	6.8
$-SO_3H$	15.0	-2.2	1.3	3.8
$-CHO$	9.0	1.2	1.2	6.0
$-COCH_3$	9.3	0.2	0.2	4.2
$-COOH$	2.4	1.6	-0.1	4.8
$-COO$	7.6	0.8	0.0	2.8
$-COOCH_3$	2.1	1.2	0.0	4.4
$-CONH_2$	5.4	-0.3	-0.9	5.0
$-COCl$	4.6	2.9	0.6	7.0
$-CN$	-16.0	3.5	0.7	4.3
$-P(Ph)_2$	8.7	5.1	-0.1	0.0
$-Si(CH_3)_3$	13.4	4.4	-1.1	-1.1

例：



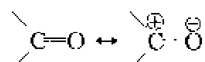
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
δ（苯）	128.5	128.5	128.5	128.5	128.5	128.5
Z（OH）	26.9	-12.7	1.4	-7.3	1.4	-12.7
Z［C（CH_3)$_3$］	-3.4	22.1	-3.4	-0.4	-3.1	-0.4
Z（OCH_3）	-8.1	0.9	-14.7	30.2	-14.7	0.9
计算值（ppm）	143.9	138.8	111.8	151.0	112.1	116.3
实测值（ppm）	147.7	136.9	110.2	152.3	113.5	116.2

（$CDCl_3$ 溶液）

3.2.6 羰基化合物

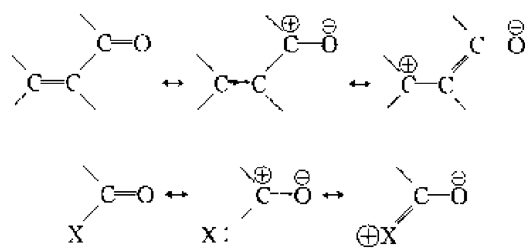
在常见官能团中，羰基的碳原子由于其共振位置在最低场，因此很易被识别。

羰基碳原子共振之所以在最低场，从（3-2）式很易理解（ΔE 小则$|\sigma_p|$大、共振在低场），用共振效应也可以解释：



即羰基碳原子缺少电子，故共振在低场。

如羰基与杂原子（具有孤电子对的原子）或不饱和基团相连，羰基碳原子的电子短缺得以缓和，因此共振移向高场方向。



由于上述原因，酮、醛共振位置在最低场，一般 $\delta_C>195$ppm，酰氯、酰胺、酯、酸酐等相对酮、醛共振位置明显地移到高场方向，一般 $\delta_C<185$ppm。α-、β-不饱和酮、醛较饱和酮、醛的 δ_C 也减少，但不饱和键的高场位移作用较杂原子弱。

以上对碳谱化学位移的主要影响因素及几种常见官能团的化学位移进行了讨论。对比氢谱和碳谱的化学位移，可以发现它们有很多相似之处：醛基（氢）的共振位置在氢谱的低场范围，醛基及其它羰基化合物（碳）的共振位置也在碳谱的低场范围；反之，烷基的氢和碳分别都在氢谱及碳谱的高场区域出峰，电负性基团的取代都产生低场位移；烯基、苯环都在氢谱及碳谱的中间区域出峰。这种相似性对解析谱图，对偏共振去耦（见 3.3.3）辐照位置的选取都有参考意义。当然，以上的相似性是粗略的。

关于碳谱化学位移的总览，请参阅表 3.10[G2]。

表 3.10　有机化合物^{13}C化学位移[G2]

官 能 团		δ_C (ppm)
$>C=O$	酮	225—175
	α，β-不饱和酮	210—180
	α-卤代酮	200—160
$H>C=O$	醛	205—175
	α，β-不饱和醛	195—175
	α-卤代醛	190—170
$-COOH$	羧酸	185—160
$-COCl$	酰氯	182—165
$-CONHR$	酰胺	180—160
$(-CO)_2NR$	酰亚胺	180—165
$-COOR$	羧酸酯	175—155
$(-CO)_2O$	酸酐	175—150
— $(R_2N)_2CS$	硫脲	185—165
$(R_2N)_2CO$	脲	170—150
$>C=NOH$	肟	165—155
$(RO)_2CO$	碳酸酯	160—150
$>C=N-$	甲亚胺	165—145
$-^{\oplus}N\equiv C^{\ominus}$	异氰化物	150—130
$-C\equiv N$	氰化物	130—110
$-N=C=S$	异硫氰化物	140—120
$-S-C\equiv N$	硫氰化物	120—110
$-N=C=O$	异氰酸盐（酯）	135—115
$-O-C\equiv N$	氰酸盐（酯）	120—105
$-X-C<$	杂芳环，α-C	155—135
$>C=C<$	杂芳环	140—115
$>C=C<_X$	芳环 C（取代）	145—125
$>C=C<$	芳环	135—110
$>C=C<$	烯烃	150—110
$-C\equiv C-$	炔烃	100—70

官 能 团		δ_C (ppm)
>C—C<	烷烃	55—5
▷	环丙烷	5—−5
—C—C—	C（季碳）	70—35
—C—O—		85—70
—C—N<		75—65
—C—S—		70—55
—C—X	（卤素）	Cl 75—35
>CH—C<	C（叔碳）	60—30
>CH—O—		75—60
>CH—N<		70—50
>CH—S—		55—40
>CH—X	卤素	Cl 65—30 I
—CH_2—C<	C（仲碳）	45—25
—CH_2—O—		70—40
—CH_2—N<		60—40
—CH_2—S—		45—25
—CH_2—X	卤素	Cl 45—−10 I
H_3C—C<	C（伯碳）	30—−20
H_3C—O—		60—40
H_3C—N<		45—20
H_3C—S—		30—10
H_3C—X		Cl 35—−35 I

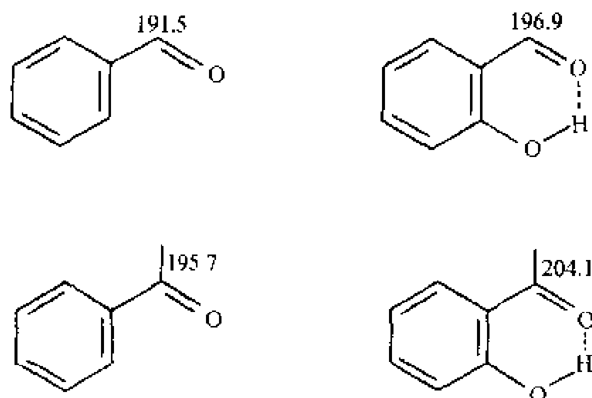
3.2.7 氢键及介质的影响

1. 氢键

氢键包括分子内氢键和分子间氢键。

羰基化合物分子内氢键的形成，使氧原子的孤对电子移向氢原子，因此羰基碳原子更缺少电子，故共振移向低场：

分子间的氢键的作用与上述类似。



2. 介质

溶液的稀释及溶剂的变更都可以引起溶质分子 δ 值的改变，其变化可达几个 ppm，个别情况下可达 10ppm，实际上这与上述讨论的氢键相关。

3.3 碳谱中的耦合现象及各种去耦方法

3.3.1 碳谱中的耦合现象

因为^{13}C的天然丰度仅为 1.1%，$^{13}C—^{13}C$ 的耦合可以忽略。另一方面，^{1}H 的天然丰度为 99.98%，因此，若不对^{1}H 去耦，^{13}C 谱线总会被^{1}H 分裂。这种情况同氢谱中难以观察到的^{13}C 引起^{1}H 谱线的分裂（^{13}C 的卫星峰）是不同的。

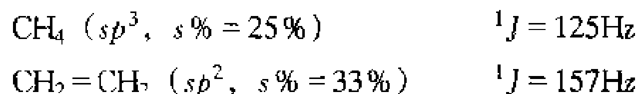
$\gamma_{^{13}C}/\gamma_{^{1}H}\approx1/4$，即$\nu_{^{13}C}/\nu_{^{1}H}\approx1/4$，所以 CH_n 基团是最典型的 AX_n 体系。

^{13}C 与^{1}H 最重要的耦合作用当然是$^{1}J_{^{13}C-^{1}H}$。决定它的最重要因素是 C—H 键的 s 电子成分，近似有：

$$^{1}J_{^{13}C-^{1}H}=5\times(s\%)\ \text{Hz} \tag{3-11}$$

式中 $s\%$ 为 C—H 键 s 电子所占的百分数。

可用下列数据加以说明：



CH_4（sp^3，$s\%=25\%$）　　$^{1}J=125Hz$

$CH_2=CH_2$（sp^2，$s\%=33\%$）　　$^{1}J=157Hz$

C_6H_6（sp^2，$s\%=33\%$）　　　$^1J=159\text{Hz}$

$CH\equiv CH$（sp，$s\%=50\%$）　　　$^1J=249\text{Hz}$

由于^1J很大，造成碳谱谱线相互重叠，因此记录碳谱时必须对^1H去耦。

除了s电子的成分以外，取代基电负性对^1J也有所影响。随取代基电负性的增加，^1J相应增加。以取代甲烷为例，^1J可增大41Hz。

s电子成分对^1J的影响以及取代基电负性对^1J的影响证实了理论计算对^1J的预测。

$^2J_{CH}$的变化范围为-5到60Hz。$^3J_{CH}$在十几Hz之内。它和取代基有关，也和空间位置有关，Karplus方程近似成立（参阅2.2）。

有趣的是，在芳香环中，$|^3J|>|^2J|$。

除少数特殊情况，^4J一般小于1Hz。

3.3.2 宽带去耦

宽带去耦（broadband decoupling）也称作质子噪声去耦（proton noise decoupling），这是测定碳谱时最常采用的去耦方式。

在测碳谱时，如果以一相当宽的频带（它包括样品中所有氢核的共振频率，其作用相当于自旋去耦的ν_2）照射样品，则^{13}C和^1H间的耦合被全部去除，每个碳原子仅出一条共振谱线。

未去耦前谱线分裂，在宽带去耦时，分裂的谱线会聚为一条谱线；对氢核辐照，与^1H耦合的^{13}C核又有核Overhauser效应，因此^{13}C谱线有很大增强。2.7节中已讲过，按理论计算，核Overhauser效应的最大增强系数η由（2-48）式给出：

$$\eta_I=\frac{\gamma_S}{2\gamma_I} \tag{2-48}$$

式中　η_I为I核的Overhauser效应最大增强系数，即该核信号最大增强的相对倍数；γ为磁旋比，脚标S表示与所讨论的I核距离相近的核。

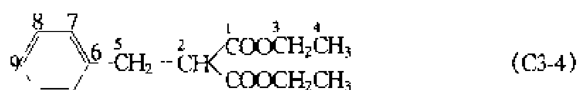
将$\gamma_H=2.6752\times10^8\text{kg}^{-1}s\text{A}$及$\gamma_C=0.6726\times10^8\text{kg}^{-1}s\text{A}$代入（2-48）式可得$\eta_C=1.988$，即$^{13}C$的信号最大可增加到原来强度的三倍。

从上面的叙述可知，采用宽带去耦时，与氢核相连的碳原子的信号被增强。

由于宽带去耦是测定碳谱的常规方法，所以，我们在这里对常规碳谱作进一步讨论。在测定碳谱时，如果实验条件未选择好，碳原子的信号可能被削弱。当碳原子的T_1数值较大，而脉冲间隔又不足$5T_1$时，在若干个脉冲之后，该核的磁化强度矢量在每次脉冲的前后均分别达到稳定状态，在脉冲前的稳定状态未恢复到平衡状态M_0，T_1越长，越偏离M_0。因此，T_1很长的，根本不产生信号；T_1长的，信号弱；T_1短的，信号强。

总而言之，由于T_1的影响及各碳原子的η不同，宽带去耦谱图各峰的高度比不能代表各种碳原子的相互比例数，但具有一定识图经验之后，可以从谱线高度近似估计碳原子数目。

化合物（C3-4）全去耦谱图如图3.7所示。



(C3-4)

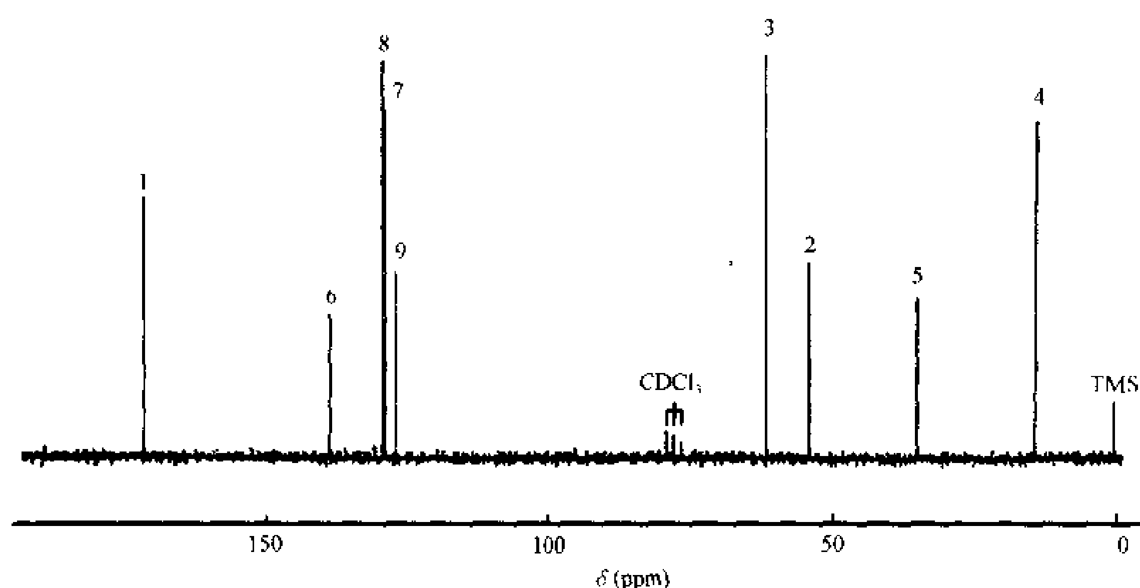


图 3.7 化合物（C3-4）全去耦碳谱

3.3.3 偏共振去耦

宽带去耦的谱图简单、清晰，但缺乏有关碳原子级数（即碳原子上相连氢原子的数目）的信息，而知道未知物分子中有多少个 CH_3—、—CH_2—、 $-\overset{|}{C}H-$ 、 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ 、对推测未知物结构是很重要的。偏共振去耦（off-resonance decoupling）是降低 $^1J_{^{13}C-^1H}$，改善因耦合产生的谱线重叠而保留上述信息的方法。偏共振去耦的实验目前已常由DEPT等实验所代替，虽然如此，下面仍讨论其原理，这可以加深对宏观磁化强度矢量的了解。

偏共振去耦的原理如图 3.8 所示。为了解偏共振去耦，需要引用表达有效磁场的矢量图 1.9。现放在图 3.8 的左方。图 3.8 的右方以 CH（AX）体系为例，分析 ^1H 核的磁化矢量，但有下列三点与图 1.9 不同：

1）图 1.9 中沿横坐标的矢量为 $\boldsymbol{B}_1$，现在为 $\boldsymbol{B}_2$，因为现在讨论的对象是氢核，对氢核施加的交变（去耦）磁场是 $\boldsymbol{B}_2$。

2）现 ^1H 被 ^{13}C 分裂为两条谱线，其位置为 $\Delta\nu+\frac{J}{2}$ 和 $\Delta\nu-\frac{J}{2}$。相应地，二者的有效磁场分别标注为 $\boldsymbol{B}_{eff}^{+}$ 和 $\boldsymbol{B}_{eff}^{-}$。

3）为清晰地表达结果，现把各标志磁感强度的矢量均乘以 $\frac{\gamma_H}{2\pi}$，使各矢量从磁感强度量纲变成了频率量纲。

由图 3.8 可以看出，^1H 的两条谱线频率之差，在未使用 $\boldsymbol{B}_2$ 时为 J Hz，在采用 $\boldsymbol{B}_2$ 进行偏共振去耦后变为 J^r Hz；且

$$J^r=\frac{\gamma_H B_{eff}^{+}}{2\pi}-\frac{\gamma_H B_{eff}^{-}}{2\pi}$$

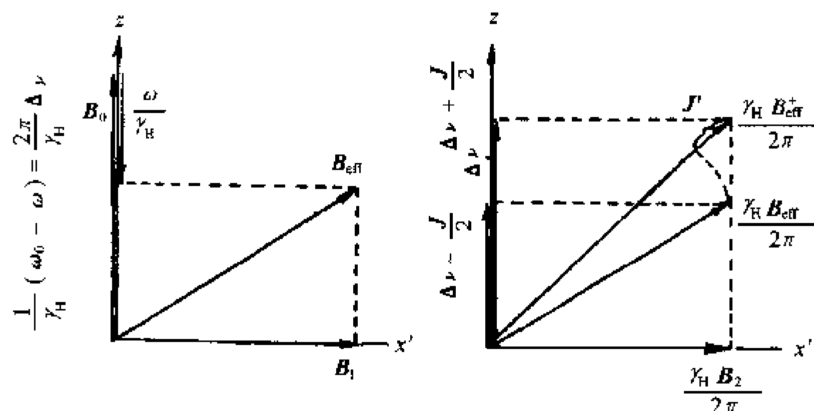


图 3.8 偏共振去耦原理图

$$=\left[\left(\Delta\nu+\frac{J}{2}\right)^2+\left(\frac{\gamma_H B_2}{2\pi}\right)^2\right]^{1/2}-\left[\left(\Delta\nu-\frac{J}{2}\right)^2+\left(\frac{\gamma_H B_2}{2\pi}\right)^2\right]^{1/2} \tag{3-12}$$

J^r 代表在旋转频率为$\frac{\gamma_H B_2}{2\pi}$的旋转坐标系中，受$^{13}C$耦合而产生的$^1H$的两个宏观磁化矢量旋转频率之差。这即是在偏共振去耦下的耦合常数。由图 3.8 或（3-12）式都可见 $J^r<J$。当$\frac{\omega}{\gamma}=B_0$时，$J^r$ 为零。

AX 体系耦合常数同时反映在 A 和 X 的谱图上。现在讨论的 X（^1H），有^1J 减小到 J^r；对 A（^{13}C）来讲，^1J 自然也减到J^r。

当$\frac{\gamma_H B_2}{2\pi}\gg J\Delta\nu$ 时，(3-12) 式可简化为：

$$J^r=J\Delta\nu\frac{2\pi}{\gamma_H B_2} \tag{3-13}$$

式中各参数的含义同（3-12）式。

偏共振去耦的频率可以选在氢谱的高场一侧，也可以选在氢谱的低场一侧，具体选哪一侧取决于碳谱哪一侧谱线较多。偏共振去耦的峰组内侧峰较高，外侧峰较低，不完全符合 $n+1$ 规律所示的峰形。

图 3.9 是化合物（C3-4）的偏共振去耦谱图，偏共振去耦频率略右于 TMS 位置，因此，愈是处于高场的峰，裂分间距愈小。从该图也可看出，三重峰的中央峰或四重峰的中央二峰，其高度超过 $n+1$ 规律的预期值。

从图 3.9 可知，偏共振去耦谱图保留有碳原子级数的信息，谱线的重叠较不去耦改善。

对于结构复杂的化合物，采用偏共振去耦时谱线相互重叠仍然严重，这时必须采用第四章中所述的脉冲技术。

3.3.4 选择性去耦与低功率选择性去耦

选择性去耦是偏共振去耦的特例。当调节去耦频率 ν_2 正好等于某种氢的共振频率，与该种氢相连的碳原子被完全去耦，产生一单峰（因 $J^r=0$），其它碳原子则被偏共振去耦。

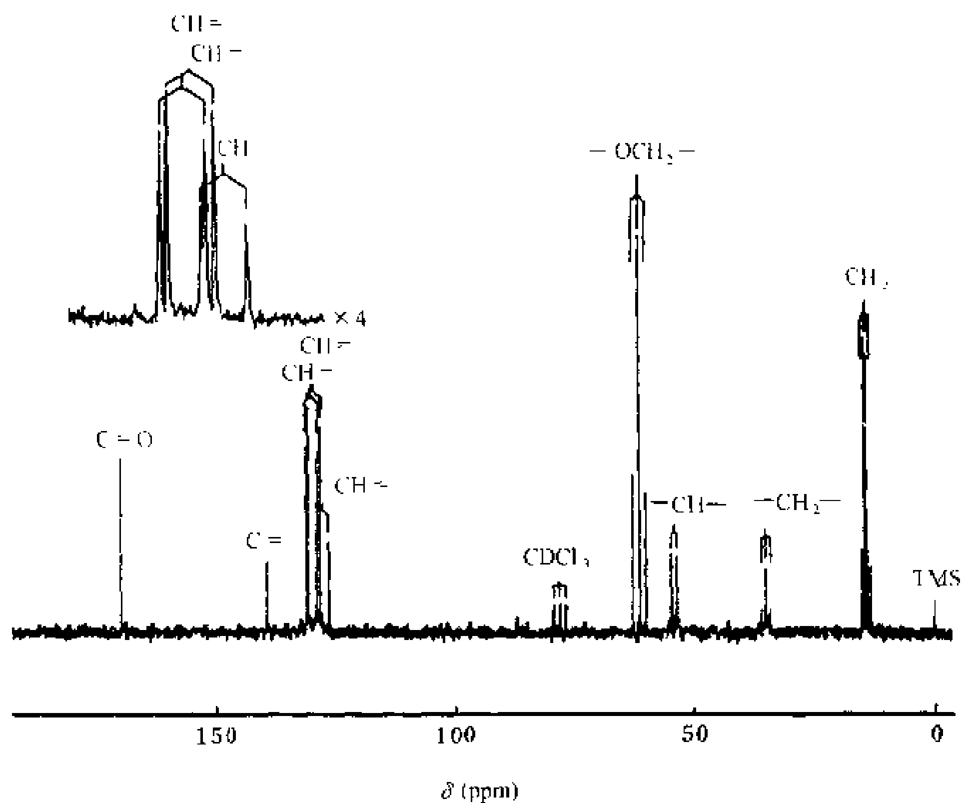


图 3.9 化合物（C3-4）偏共振去耦谱图

图 3.10 是化合物（C3-4）的选择性去耦谱。在作图时，去耦频率对准甲基碳原子上氢的共振频率，因此，该碳原子成为锐利单峰。距它愈远的谱线，J^r 愈大，谱线分

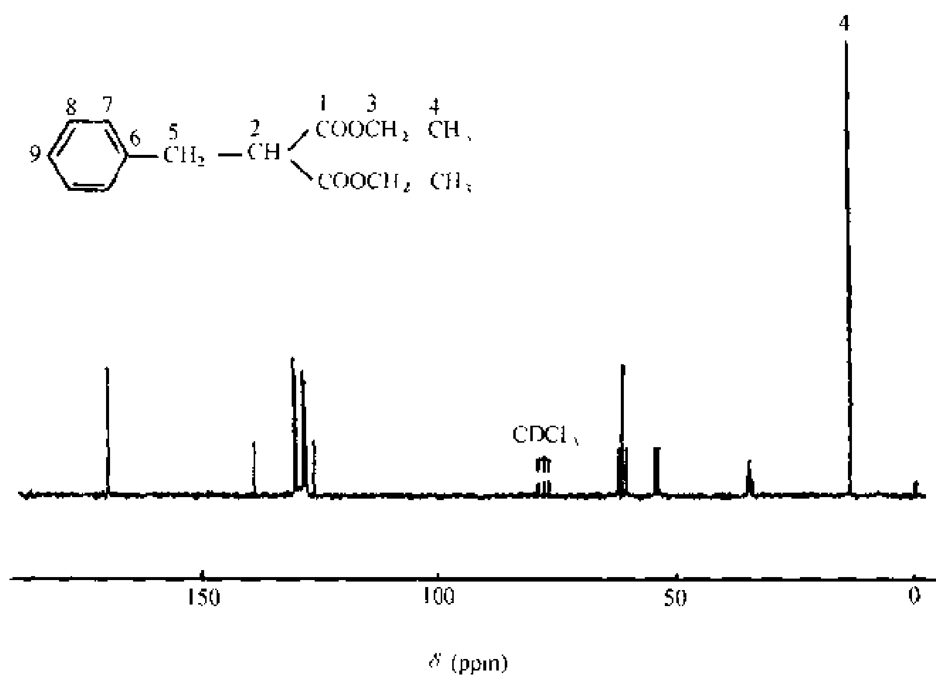


图 3.10 化合物（C3-4）的选择性去耦之一

裂愈宽。

当所讨论的化合物的氢谱的指认已完成，通过选择性去耦，可达到碳谱的指认。当氢谱、碳谱的指认都未完成时，通过选择性去耦可以找到氢谱中的峰组和碳谱中的峰组之间的对应关系。

宽带去耦、偏共振去耦、选择性去耦的去耦频率和碳谱的表现形式如图 3.11 所示。

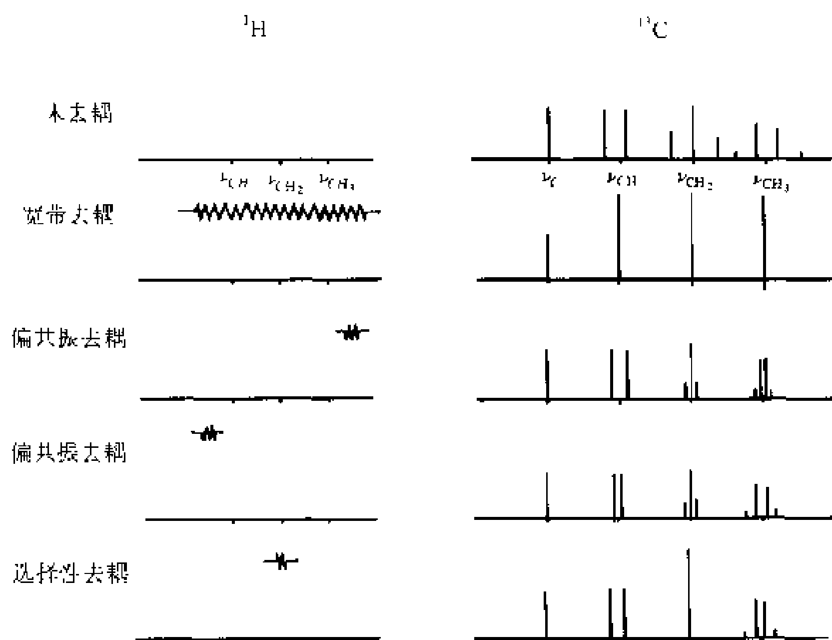


图 3.11 全去耦、偏共振去耦、选择性去耦的比较

与选择性去耦紧密联系的是低功率选择性去耦（low power selective decoupling），也称为长程选择性质子去耦（long range selective proton decoupling）。去耦频率仍对准某种官能团的氢的共振频率，但是辐照频谱宽度较选择性去耦小。选择性去耦的辐照宽度是$^1J_{CH}$的数量级，低功率选择性去耦的辐照宽度是长程耦合的频率宽度。在进行此实验时，需先寻找实验条件——辐照功率。可用二氧六环来试验。先作未去耦图，碳原子应被相连的二氢分裂为裂距大的三重峰（^1J），每个峰再被$^2J_{CCH}$分裂为裂距小的三重峰（往往表现为分辨差的较宽的单峰）。改变辐照功率，当碳谱呈现尖锐的、裂距大的三重峰时，说明这时正好去掉了长程耦合，只留下了^1J 的耦合分裂作用。

3.3.5 门控去耦

在傅里叶核磁谱仪中有发射门（用以控制射频 ν_1 的发射时间）和接收门（用以控制接收器的工作时间）。门控去耦（gated decoupling）是指用发射门及接收门来控制去耦的实验方法。常用门控去耦为抑制 NOE 的门控去耦（gated decoupling with suppressed NOE），亦称定量碳谱，其原理叙述如下。

抑制 NOE 的门控去耦的分时图如图 3.12 所示，图中横坐标为时间。
取对^{13}C的脉冲间隔 $t_R>5T_1$，T_1 为该化合物的各碳原子中的最长纵向弛豫时间，这样

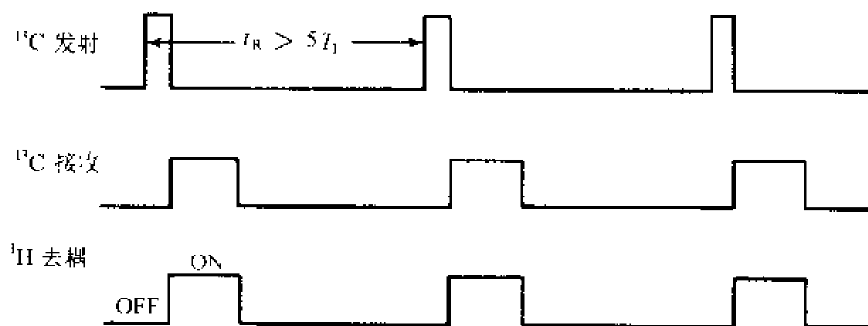


图 3.12 抑制 NOE 的门控去耦

可使磁化矢量恢复到平衡值。从图 3.12 可知，所得碳谱为全去耦谱，但 NOE 的增益很小，因去耦时间被控制为最短，NOE 刚产生随即终止。在此条件下，全去耦的碳谱具有较小的 NOE 影响，谱线高度正比于碳原子数目（近似性很高）。因此这种抑制 NOE 的门控去耦图提供了碳原子的定量信息。

3.4 弛　　豫

本书在第一章讨论了有关弛豫过程的基本概念。在氢谱中，未对弛豫作专门论述，但在碳谱中，则将用整个一节的篇幅讨论弛豫。这个原因有下列几点：

1）^{1}H 的弛豫时间较短，^{13}C 的弛豫时间较长，碳核纵向弛豫时间 T_1 最长可达百秒的数量级。当然，由于弛豫时间长，所测定的数值的准确性也就高。

2）测定碳谱用的是傅里叶变换核磁谱仪。傅里叶变换仪器的激发脉冲强（较连续波仪器强几个数量级，请参阅 1.6 节），较连续波仪器容易发生饱和现象；在未发生饱和现象时，纵向弛豫时间的长短则影响谱峰的高度（NOE 是另一影响峰高的因素，但 NOE 的大小也和弛豫机制有关）。另一方面，傅里叶变换仪器也便于测定弛豫时间。

3）在常规的全去耦碳谱中，一种碳原子只有一条细的谱线，这使弛豫时间的测定较清晰（参阅 3.4.2）。

4）从碳原子弛豫时间的测定可得出有关结构和分子运动的信息。

纵向弛豫时间 T_1 涉及峰高，反映结构信息，又便于测定，所以本节的大部分内容是围绕 T_1 进行讨论的。横向弛豫时间 T_2 的测定较 T_1 困难，可巧它对碳谱的影响并不大（T_2 影响谱线半高宽，但碳谱谱图很宽，每条谱线就显得窄了），因此本节对 T_2 的讨论较少。

3.4.1 有关纵向弛豫的理论

关于弛豫的基本概念请参阅 1.5 节。

用于核磁测定的试样为溶液。由于溶液中分子的布朗运动等原因，样品分子中的有磁矩的核会受到一个起伏的局部磁场的作用。当起伏的局部磁场包含有所研究核的拉摩进动频率的分量时，由于核磁矩和起伏的局部磁场的相互作用，受射频 B_1 激发的核回

到基态，这时核自旋体系的能量传给了周围的环境（亦称为“点阵”lattice），这即是纵向弛豫过程。上面所指的“环境”，系指所讨论的核自旋体系以外的物质，包括同一分子中的与该核耦合的别的原子核。

这个过程和射频 B_1 使所研究的核产生能级间的跃迁有一定的相似性；但这两种过程有下面的不同之处：射频是相关的、单频的；起伏的局部磁场则是无规的，且有很多频率分量。

具体分析（起伏的）局部磁场，它的产生有着不同的缘由，即纵向弛豫有着不同的机制。下面将逐个讨论纵向弛豫的机制。

1.（磁）偶极-偶极作用（dipole-dipole interaction，DD mechanism）

对 $I=\frac{1}{2}$ 的核（包括 ^{13}C 核在内）来说，偶极-偶极弛豫是最重要的纵向弛豫机制，因此我们将作较详细的讨论。

设所讨论的核为 j，与它相耦合的核为 i，i 核在 j 核处产生局部磁场。该局部磁场的磁感强度可用（3-14）式表达：

$$B_{局}=\pm\frac{\mu_i}{r_{ij}^3}\ (3\cos^2\theta-1) \tag{3-14}$$

式中　$B_{局}$ 为 i 核在 j 核处产生的局部磁场的磁感强度；

μ_i 为产生弛豫作用的核 i 的磁矩；

r_{ij} 为 i、j 二核之间的距离；

θ 为 $\boldsymbol{r}_{ij}$ 和外磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 之间的夹角。

在溶液中，i 核随分子的翻滚，i 核磁矩（在 j 核处）产生起伏的局部磁场 该磁场具有一定的频谱宽度。此频谱宽度和分子的转动运动有关。为表征分子的转动，现定义（转动）相关时间 τ_c。τ_c 是转动的分子失去相的相关性（phase coherence）的时间常数，τ_c 也可理解为分子转动一个弧度的平均时间。利用数学运算可以导出：

$$J\ (\omega)\ =\overline{b}_{局}{}^2\frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \tag{3-15}$$

式中　J（ω）为谱密度函数（spectral density function），它表示由分子运动所产生的局部磁场频谱分布的范围及其相应的强度。

$\overline{b}_{局}^2$ 为局部磁感强度平方的平均值；

τ_c 为相关时间。

将（3-15）式以图形表示较为直观，此即图 3.13。

设弛豫所需的圆频率为 ω_0。当 τ_c 大（即分子运动慢）时，J（ω）随 ω 增加衰减快，J（ω_0）强度不大。弛豫作用弱，因此 T_1 长。当 τ_c 短（即分子运动快）时，J（ω）的分布宽，其强度并不大，J（ω_0）值也不大，故弛豫作用也不太强，因此 T_1 也较长。当 τ_c 为中等大小时，J（ω_0）值大，弛豫最有效，T_1 最短。按照上面所述情况，画出 T_1 和 τ_c 的函数关系，得到图 3.14。在图 3.14 中，纵、横坐标轴均用对数坐标。从图 3.14 中可看到，在 τ_c 小的一端，$\frac{1}{T_1}$ 是正比于 τ_c 的。

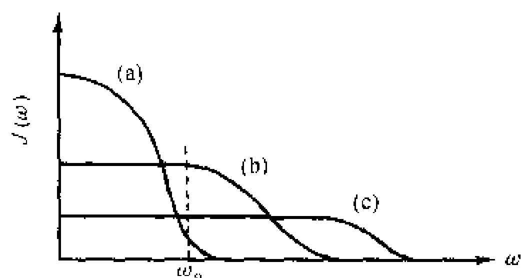


图 3.13 谱密度函数是 ω 的函数

(a) 长的 τ_c，$\omega_0 > \frac{1}{\tau_c}$；

(b) 中等的 τ_c，$\omega_0 = \frac{1}{\tau_c}$；

(c) 短的 τ_c，$\omega_0 < \frac{1}{\tau_c}$。

图 3.14 的纵坐标是 T_1，它也可以标为 T_1^{DD}。T_1^{DD}是指对应偶极-偶极机制的纵向弛豫时间。

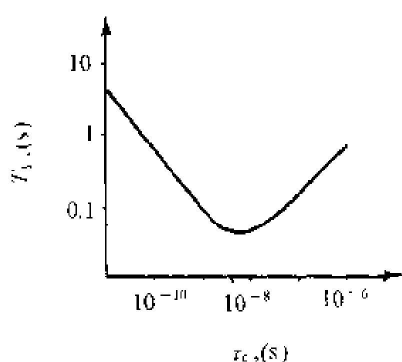


图 3.14 T_1 和相关时间 τ_c 的关系

在图 3.14 的左侧，τ_c 小，即分子快速转动，$\frac{1}{T_1}$和 τ_c 成正比，从有关理论可导出下式（严格讲需在分子转动是各向同性的条件下）：

$$\frac{1}{T_1^{DD}} = \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 r_{CH}^{-6} N \tau_c \qquad (3\text{-}16)$$

式中 T_1^{DD} 为^{13}C 核相应 DD 机制的纵向弛豫时间；

r_{CH}为所讨论的^{13}C 核和产生弛豫作用的氢核之间的距离；

N 为起弛豫作用的氢核的数目；

其它参数同以前定义。

从 3-16 式可知，$\frac{1}{T_1^{DD}}$和 r 的负六次方成正比，因此实际起弛豫作用的氢核为与碳原子相连的氢核，所以 N 则是所讨论的碳原子上所连接的氢原子的数目，因而有 T_1（C）$\gg T_1$（CH）$> T_1$（CH_2）。

当碳核的弛豫仅为 DD 机制时，理论上可导出此时有最大的 NOE 增益 1.988，由此可知：

$$DD\% = \frac{\eta_c}{1.988} \times 100 \qquad (3\text{-}17)$$

式中 DD% 为 DD 机制在弛豫过程中所起作用的百分数；

η_c 为实测的 NOE 增益

需注意的是，T_1 是纵向弛豫的时间常数，弛豫的速度是用$\frac{1}{T_1}$衡量的。(3-17) 式可更明确的写为：

$$\frac{1}{T_1{}^{DD}}:\frac{1}{T_1{}^{obs}}=\eta_c:1.988 \tag{3-18}$$

式中 $\frac{1}{T_1{}^{obs}}$为所测得的（总的）T_1。

2. 自旋转动机制（spin rotation，SR mechanism）

前述的DD作用来自所讨论的核磁矩及其附近的核磁矩的相互作用。自旋转动弛豫则来自分子磁矩转动所产生的波动磁场和核磁矩的作用。分子磁矩是由分子内的电荷分布引起的。分子中的一部分相对分子骨架的快速转动，亦产生自旋转动弛豫。

3. 标量耦合（scalar coupling，SC mechanism）

以AX体系为例，A与X之间有耦合作用，当X核的弛豫很快进行（或其它原因，如X核进行快交换反应）它可加速A核的弛豫。三溴甲烷中的碳原子，其 T_1 仅1.65s，这是因为溴原子核的四极矩弛豫很快，因而^{13}C的 T_1 很短。

4. 化学位移各向异性（chemical shift anisotropy，CSA mechanism）

在2.1中曾讨论过化学键的磁各向异性，由于分子的布朗运动，仅有一个平均的化学位移值表现出来，但是当分子运动时，磁各向异性的化学键会产生一个起伏的局部磁场，使受各向异性屏蔽的原子核产生弛豫，在大部分情况下，此机制对^{13}C弛豫作用不大。

5. 四级矩弛豫

四极矩弛豫已在2.7节中介绍过，对 $I>\frac{1}{2}$ 的核的弛豫起重要作用。^{13}C的 $I=\frac{1}{2}$，因此^{13}C没有四极矩弛豫，但四极矩弛豫可起间接作用，如前述的标量耦合机制。

6. 顺磁物质的影响

顺磁物质的存在会影响到所研究的核的弛豫。就其本质讲，仍属于偶极-偶极作用顺磁物质有未成对电子，而电子磁矩比核磁矩大三个数量级，因此产生很强的局部磁场，即产生很强的弛豫作用，氧是顺磁物质，故准确测定 T_1 时，需经过仔细的操作去氧。

纵向弛豫作用有多种机制，观测到的 T_1 值是各种机制贡献的总和，因此有

$$\frac{1}{T_1{}^{obs}}=\frac{1}{T_1{}^{DD}}+\frac{1}{T_1{}^{SR}}+\frac{1}{T_1{}^{SC}}+\frac{1}{T_1{}^{CSA}}+\cdots \tag{3-19}$$

式中 T_1^{obs} 为观测的（总的）T_1；

T_1^{DD}、T_1^{SR}…分别为DD、SR…等机制所对应的 T_1。

3.4.2 弛豫时间的测定

常用的弛豫时间测定法为倒转回复法（inversion recovery，IR method）。

倒转回复法是测定 T_1 的精确度最高的方法，通过它又可加深对核磁基本概念的了解。故作一介绍。

图 3.15 上方表述了此法所用的脉冲序列，即：$180°—\tau$（变化）$—90°_{x'}—T$（$>5T_1$）。如括号所注，每次 180°和 90°脉冲之间的时间间隔 τ 不是常数，它逐次从小到大逐渐变化；时间间隔 T 则始终大于 $5T_1$，此处 T_1 代表化合物中各碳 T_1 的最长者。

图 3.15 下方表示了在一系列脉冲作用下（某一种核的）磁化矢量的行为。经长于 $5T_1$ 的时间间隔，磁化矢量恢复到平衡值 $\boldsymbol{M}_0$。180°脉冲使它转到 $-z$ 轴方向。经过 τ 的时间间隔，$\boldsymbol{M}$ 往 $\boldsymbol{M}_0$ 回复，随着 τ 的增长，$\boldsymbol{M}$ 从 $-z$ 轴方向回复到 z 轴方向。$90°_{x'}$ 脉冲使 $\boldsymbol{M}$ 转到 $-y'$ 轴（或 y' 轴方向，视 $\boldsymbol{M}$ 沿 $-z$ 还是 z 轴方向），产生可检测信号（随即采样）。上述过程，可准确计算。重新写出式（1-36）：

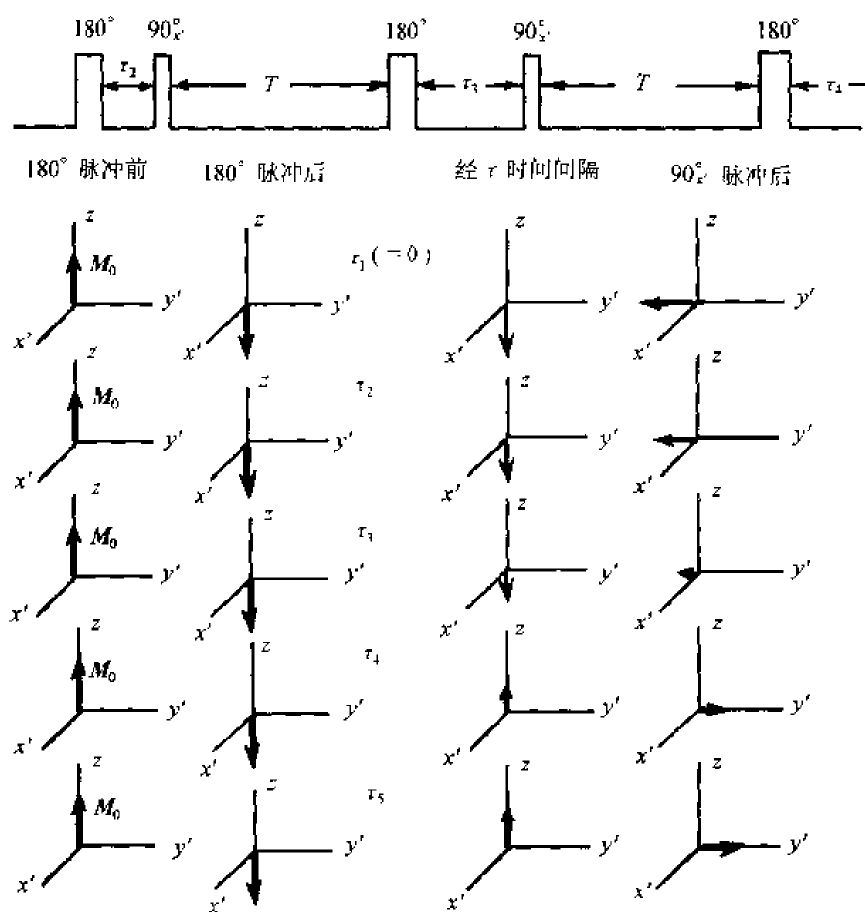


图 3.15　倒转回复法测定 T_1 的原理

$$\frac{\mathrm{d}M_z}{\mathrm{d}t}=-\frac{M_z-M_0}{T_1}$$

经积分有：

$$M_z-M_0=Ae^{-t/T_1} \tag{3-20}$$

图 3.15 中的 τ 即对应（3-20）式中的 t，需注意它的数值是以 180°脉冲结束时开始计算的。代入起始条件：

$$M_z(0) = -M_0$$

可得到 $A=-2M_0$，所以（3-20）式成为

$$M_z = M_0(1-2e^{-t/T_1}) \tag{3-21}$$

该式可写为：

$$\ln\frac{M_0-M_z}{M_0} = -\frac{t}{T_1}+\ln 2 \tag{3-22}$$

以 $\ln\frac{M_0-M_z}{M_0}$ 对 t（即现在的 τ）作图，其斜率为 $-\frac{1}{T_1}$，由此可求出 T_1。

图 3.16 是用倒转回复法测定 T_1 的例子。化合物中不同的碳原子的 T_1 是不同的。从图中可看出二苯醚的 1-位碳原子 T_1 最长，4-位碳原子的 T_1 最短（它的信号在 $\tau=2s$ 以后即为正值）。

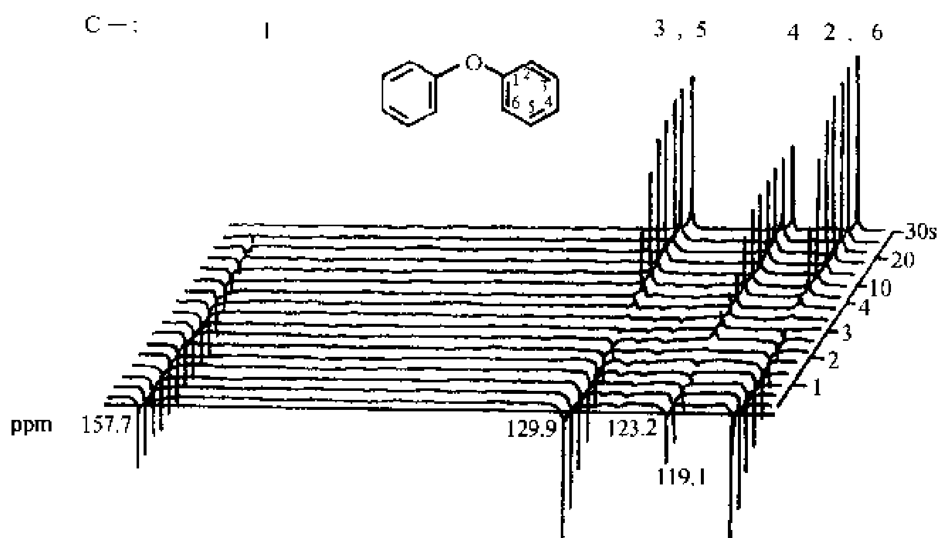


图 3.16 倒转回复法测定 T_1 例

关于 T_1 的其它测定方法，为节省篇幅，本书不再赘述。对此有兴趣的读者，可参阅文献 [3]，其中介绍了五种测定法（包括各种改进方法）。

2. T_2 的测定法

在 1.5 中已讲过，从核磁谱线的半高宽可以计算 T_2，但求出的表观 T_2 很大地受磁场不均匀性的影响，计算结果误差较大，自旋回波方法则克服了上述缺点，有关自旋回波的原理及其用于 T_2 的测定将在 4.1 节中阐述。

另一条途径则是用自旋锁定（参阅 4.1.5）测定在旋转坐标系中的 T_1 型弛豫，称为 $T_{1\rho}$（ρ 表示旋转坐标系）。

$T_{1\rho}$ 的测定并不困难，而通过 $T_{1\rho}$ 的测定却得到了 T_2 的信息，因为对非粘性的液体有 $T_1 \approx T_{1\rho} \approx T_2$；对粘性液体则有 $T_1 > T_{1\rho} \approx T_2$；即 $T_{1\rho}$ 总是近于 T_2 的。

3.4.3 T_1 的应用

1. 提供结构信息

从有机结构鉴定的角度来看，T_1 对碳原子（特别是季碳原子）的指认能提供重要依据，因而可提高所推测结构的可靠性。

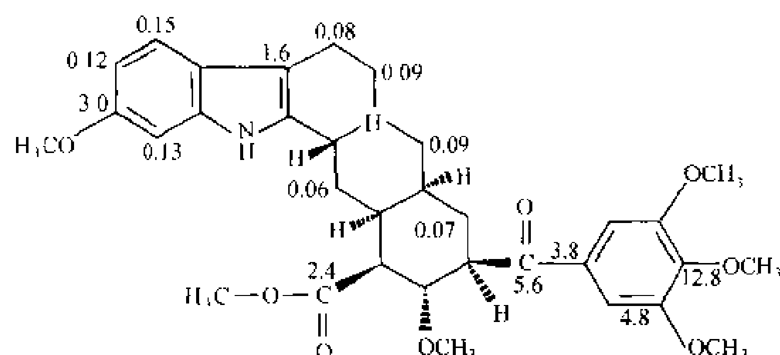
典型的例子如利血平（reserpine）中季碳的指定，结构式上所注的时间为该碳原子的 T_1（以秒为单位）。从中可看到四个连甲氧基的季碳原子的 T_1 很有规律性：

12.8s：两侧邻碳原子均为季碳。

4.8s：一侧邻碳原子为季碳，另一侧为 CH。

3.0s：两侧邻碳原子都为 CH。

这反映了 DD 作用的特点。T_1 的观测证实了基于化学位移的指认。



2. T_1 促进关于分子运动和溶液的研究

T_1 可提供如下信息：分子的大小、分子运动的各向异性、分子内旋转、空间位阻，分子的柔韧性（molecular flexibility）、分子（或离子）与溶剂的缔合等[G2]。

T_1 的测定对于溶液的研究（如高聚物分子的链段运动、交换反应等）也是一重要手段。

3.5 核磁共振碳谱的解析

核磁共振碳谱应用于多项研究，本书只讨论在有机结构鉴定中的应用。事实上，碳谱的百分之九十以上都应用于结构鉴定。

在讨论谱图解析之前，简述样品的制备及作图。

3.5.1 样品的制备及作图

1. 样品的制备

碳谱样品的制备和氢谱很类似，需配制成适当浓度的、粘度小的溶液。需注意碳谱的灵敏度是远低于氢谱的。具体用量与核磁谱仪的频率、样品分子量、结构特点、累加时间有关。

虽然碳谱不受溶剂中氢的干扰，但为兼顾氢谱的测定及锁场需要，仍常采用氘代试剂作溶剂（参阅 2.9.1）。

2. 作图

作碳谱都采用傅里叶变换核磁谱仪　作图涉及的参数多（脉冲倾倒角、脉冲间隔、扫描谱宽等）；也涉及采样、数据处理及累加的问题，还有双共振的有关事项等[G1,G2]。

常规碳谱为全去耦谱图。为区分碳原子的级数，需采用 APT 或 DEPT 等技术（参阅 4.2 节）。当谱仪不能运行脉冲序列时则作偏共振去耦。从指认的需要可作 H，C-COSY（参阅 4.5.1）或选择性去耦；从定量的需要可作抑制 NOE 的门去耦等（参阅 3.3.5）。

碳谱中仍可应用位移试剂，因位移试剂的结构、原理均已在氢谱中阐述过（2.6.4），此处不再重复。

3.5.2　碳谱解析的步骤

以下解析碳谱的步骤供读者参考。

1. 鉴别谱图中的真实谱峰

1）溶剂峰

氘代试剂中的碳原子均有相应的峰，这和氢谱中的溶剂峰是不一样的（氢谱中的溶剂峰仅因氘代不完全引起），因此应熟悉氘代试剂峰组的形状和位置。氘代试剂都是小分子，τ_c 小，T_1 长，虽然它的用量大，但其谱峰强度并不太高。

表 3.11　常用氘代试剂的^{13}C 信号

氘代试剂	$CDCl_3$	CD_3COCD_3		CD_3OD	C_6D_6	C_5D_5N			CD_3SOCD_3
δ_c	77.0	30.2	206.8	49.3	128.7	123.5	135.5	149.8	39.7
峰形	t	7	s	7	t	t	t	t	7

注 1．氘的自旋量子数 $I=1$，它对^{13}C 产生的分裂应按 $2n+1$ 计算，被分裂的各^{13}C 谱线的强度不能用二项式展开系数表示。

注 2．按惯例，s，d，t，q 分别表示单峰，二重峰、三重峰、四重峰。更多的分裂则以阿拉伯数字直接表示，如“7”表示七重峰。

2）杂质峰

杂质峰的判别可参照氢谱解析时杂质峰的判别（2.9.2）。

3）作图条件选择的好坏，会对谱图产生影响。其中最重要的是不要遗漏了季碳的谱线。脉冲倾倒角较大而脉冲间隔又不够长时往往季碳不出峰。当扫描谱宽不够大时，扫描宽度以外的谱线会“折叠”到谱图中来，造成解析的困难。

2. 由元素组成式计算化合物的不饱和度，请参阅氢谱中不饱和度的计算（2.9.2）

3. 分子对称性的分析

若谱线数目等于元素组成式中碳原子数目，说明分子无对称性；若谱线数目小于元

素组成式中碳原子数目，说明分子有一定对称性，这在推测结构时应予以注意。化合物中碳原子数目较多时，应考虑到不同碳原子的 δ 值可能偶然重合。

4. 碳原子 δ 值的分区

碳谱大致可分为三个区：

1）羰基或叠烯区，$\delta>150$ppm，一般 $\delta>165$ppm。分子中如存在叠烯基团，叠烯两端的碳原子应在双键区也有峰，两种峰的同时存在才说明有叠烯的存在。$\delta>200$ppm 的信号，只能属于醛、酮类化合物，160—180ppm 的信号则属于酸、酯、酸酐等化合物（3.2 节）。

2）不饱和碳原子区（炔碳原子除外）$\delta=90$—160ppm（一般情况 $\delta\doteq100$—150ppm）。烯、芳环、除叠烯中央碳原子的所有其它 sp^2 碳原子、碳氮三键的碳原子都在这个区域出峰。

由前两类碳原子可计算相应的不饱和度，此不饱和度与分子的不饱和度之差表示分子中成环的数目。

3）脂肪链碳原子区。$\delta<100$ppm。饱和碳原子若不直接连氧、氮、氟等杂原子，一般其 δ 值小于 55ppm。炔碳原子 $\delta=70$—100ppm，其谱线在此区，这是不饱和碳原子的特例。

5. 碳原子级数的确定

由偏共振或 APT、DEPT 等技术可确定碳原子的级数。（参阅 3.3 及 4.2 节），由此可计算化合物中与碳原子相连的氢原子数。若此数目小于分子式中氢原子数，二者之差值为化合物中活泼氢的原子数。

6. 推出结构单元并进一步组合成若干可能的结构式

7. 进行对碳谱的指认

从前述步骤推出几个可能的结构式。通过对碳谱的指认，从它们中间找出最合理的结构式，此即正确的结构式。

另外，氢谱和碳谱是相互补充的。当未知物已有氢谱时，应把碳谱、氢谱结合起来一起分析。关于综合分析氢谱及碳谱的要点请参阅 9.1 节。

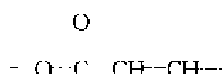
3.5.3 谱图解析举例

例一：某未知物分子式为 $C_6H_{10}O_2$，有如下核磁共振碳谱数据，试推导其结构。

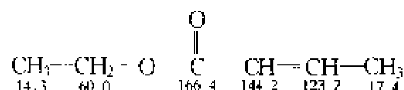
δ（ppm）	14.3	17.4	60.0	123.2	144.2	166.4
谱线多重性	q	q	t	d	d	s

解：从分子式可计算其不饱和度为 2。从碳谱数据知道该化合物含一个碳-碳双键，一个羰基，与之相符。

从 $\delta=166.4$ppm 这一相对很小的数值知该羰基必须与另外的杂原子（目前为 O）相连且必须再与别的双键共轭。因此可推出结构单元：



CH_2 的 δ 为 60.0，故它必须与氧相连。剩余两个 CH_3，δ 值均较小但略有差别，应分别连在饱和与不饱和碳原子上。因此我们得到该未知物结构，并可作出指认如下：



例二：某未知物分子式 $C_{11}H_{14}O_2$，有如下核磁共振碳谱数据，试推出其结构。

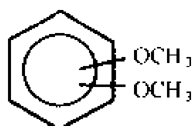
δ (ppm)	39.9	55.6	55.7	111.9	112.5	115.5	120.7	132.7	137.9	147.9	149.4
谱线多重性	t	q	q	d	d	t	d	s	d	s	s

解：由该分子式可计算出其不饱和度为 5，这与苯环-双键区的 8 条谱线相呼应。

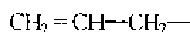
从碳谱的 11 个 δ 值，知该化合物无任何结构的对称性。从谱线多重性可知连在碳原子上共有 14 个氢，与分子式中氢的数目相等，这说明该未知物不含连在杂原子上的活泼氢。

苯环-双键区的 8 个碳原子的谱线估计为一个苯环加一个碳-碳双键。特别要注意 δ = 115.5ppm 的谱线多重性为 t，这说明该未知物含有：$—C{=}CH_2$ 结构单元。

从 55.6ppm (q) 及 55.7ppm (q) 及分子式含两个 O，知该未知物有两个甲氧基，且其化学环境很相近。估计该未知物应有下列结构：



还剩下三个碳原子，它们又必须与苯环相连，因而苯环上必须有三个取代基；从剩下的碳原子的信息也就可知苯环上的第三个取代基为：



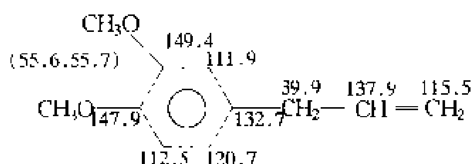
因此，推测该化合物结构仅剩下确定苯环上三个取代基的位置了。

凡是要定苯环上取代基的位置时，分析苯环上被取代碳原子的 δ 值是最重要的。从表 3.9 可知，$—OCH_3$ 的取代将使被取代碳原子的 δ 值达：

$$128.5 + 30.2 = 158.7 \text{ (ppm)}$$

而现在最大的两个多重性为 s 的 δ 值才 149.4 和 147.9ppm，这说明它们都受到了很强的高场位移作用。因此可推出两个甲氧基是邻位的，这样才能相互产生高场位移作用。

第三个多重性为 s 的 δ 值为 132.7ppm。对烯丙基的取代来说，被取代碳原子受到一些高场位移作用但未受到很强的高场位移作用。据此可知烯丙基的取代不在甲氧基的邻位。于是我们得到未知物结构，并可作出相应的指认：



从以上两个例子可知，对于结构简单的化合物，若已知其分子式及核磁共振碳谱，

即可推出其结构式 事实上，上两例若仅知道碳谱数据而无分子式，利用 δ 的知识及谱线多重性的信息，也可以推出结构。

例三：未知物分子式为 $C_{11}H_{14}O_2$，其核磁共振氢谱、碳谱及 DEPT 分别如图 3.17、图 3.18 及图 3.19 所示。试推出其结构。

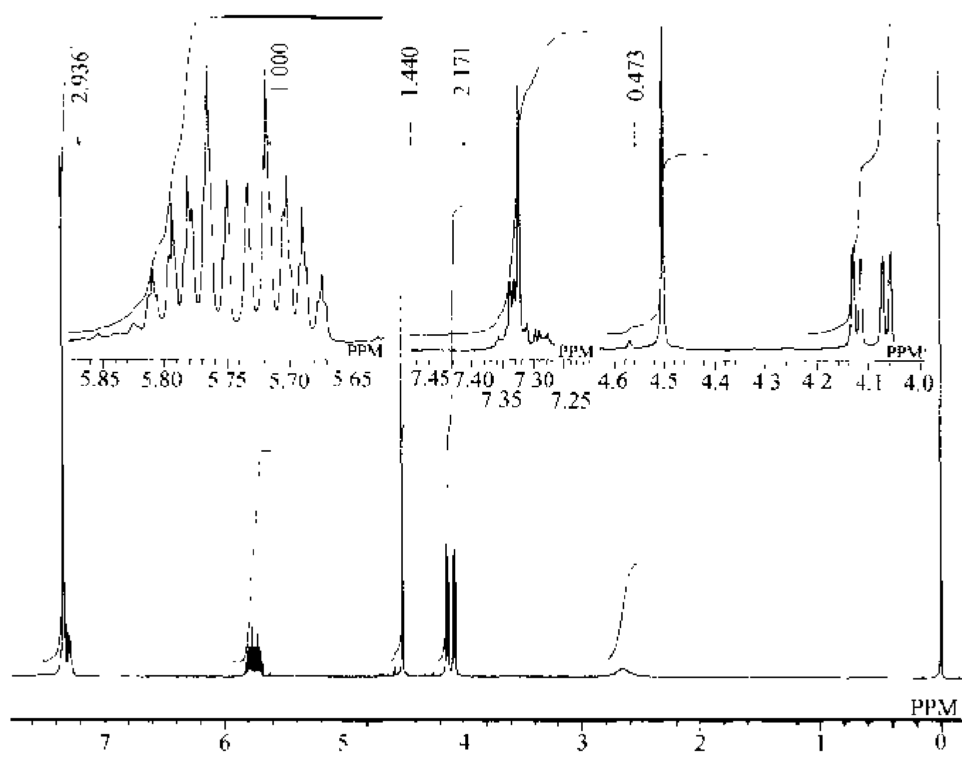


图 3.17

解：关于 DEPT 的原理，请阅 4.2.3，这里仅需知道它能区分碳原子的级数就行。结合全去耦碳谱我们知道，最低场的信号（$\delta=137.8$ppm）为季碳（DEPT 上不出峰），最高场的三个信号为 CH_2，其余为 CH。

碳谱结合氢谱可解决结构更复杂一些的问题。

在拥有这两种谱图时，最好先把各个峰组相应地关联起来。由于碳谱和氢谱的 δ 值有大致相同的走向，这利于将二者关联。

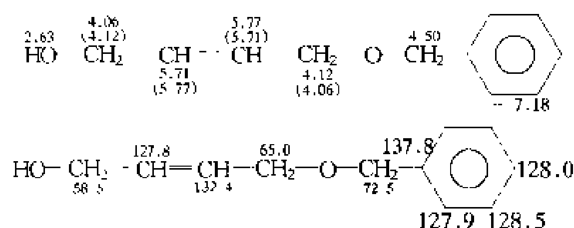
计算该化合物不饱和度为 5，碳谱苯环双键区共六条谱线。从两条较高的谱线及一个季碳的谱线可以推测该未知物含一个单取代苯环及一个 CH═CH。这个推测立即可由氢谱得到证实，氢谱清晰地显示第一类取代基的单取代苯环图谱。这说明有碳原子在苯环上取代。氢谱 $\delta=5.74$ 左右的峰组说明有两个烯氢，从放大的峰形可知该峰组是由 AB 体系（$J_{AB}\approx 11.9$Hz）再经两次 t（$J\approx 4.9$Hz）×t（$J\approx 1.2$Hz）裂分而成的，由 $J\approx 11.9$Hz 知两个氢为顺式构型，同侧 CH_2 产生 $J\approx 4.9$Hz 的三裂分，异侧 CH_2 则产生 $J\approx 1.2$Hz 的三裂分。

氢谱 4.04—4.14ppm 的两组双峰（$J\approx 4.9$Hz）及 $\delta\approx 4.50$ppm 的独立单峰分别对

图 3.18

图 3.19

应两个被 CH 裂分的 CH_2 及一个孤立的 CH_2。再结合氢谱和碳谱的 δ 值，我们可以得到未知物结构，并作出指认。



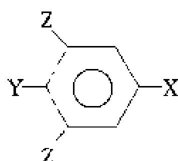
例四：未知物分子量为 242u，其核磁共振碳谱（含 DEPT）和氢谱分别如图 3.20 和 3.21 所示，试推导其结构。

解：碳谱和氢谱的结合，可以准确地找到该化合物的碳原子数和氢原子数。

首先，我们把二者的谱峰关联起来。如果有第四章介绍的H,C-COSY,就完全解决了二者的关联。若没有 H,C-COSY，但利用 δ_H 和 δ_C 的知识，二者也可以关联起来。

该化合物的氢谱中，从低场到高场的各峰组显示的氢原子数分别为 2，10，1，1，2，2。其中 $\delta=2.88$ppm 处的钝峰注明加重水后可交换掉，说明这是两个活泼氢的峰。

碳谱的苯环－双键区显示四条谱线。虽然该谱为宽带去耦谱而非定量碳谱，但从 153.1 和 106.1ppm 处的两个强峰仍可估计这分别是两个化学等价的碳原子在同一 δ 值出峰所致。氢谱苯环区有一孤立的两个氢的单峰，这两种谱的结合，我们可推测未知物含有下列结构单元：



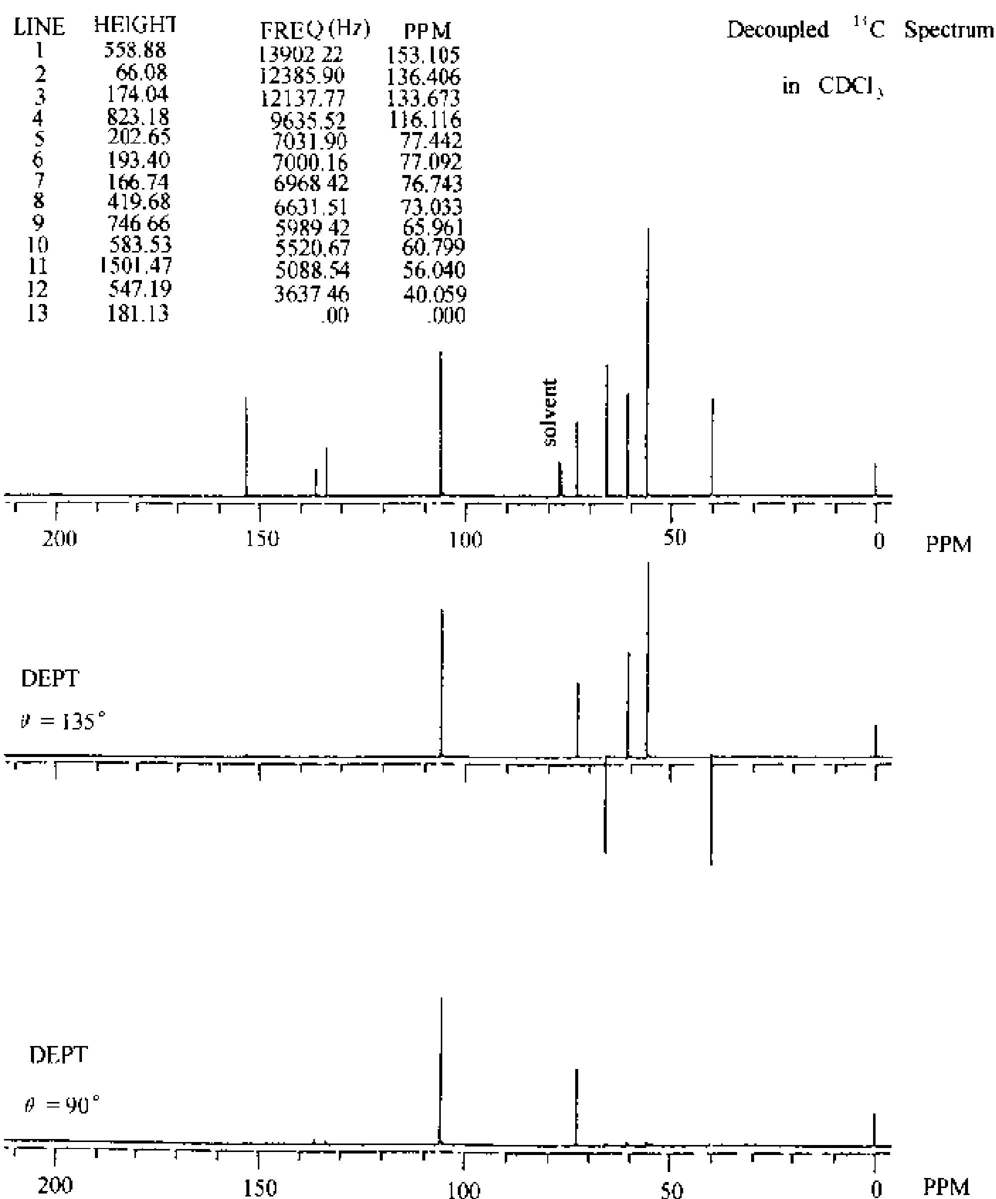
下面分析高场区。

碳谱高场区共有五条谱线。从 DEPT　$\theta=90°$（CH 出峰）及 $\theta=135°$（CH_2 往下出峰，CH，CH_3 往上出峰）知有一个 CH，两个 CH_2 及两条 CH_3 的谱线。从 56.0ppm 的强度可估计它对应两个碳原子。即脂肪区共有三个 CH_3，两个 CH_2，一个 CH。从 CH_3 的 δ 值：56.0 和 61.8ppm 可推测这是两种甲氧基的峰。

下面分析氢谱的高场区。从放大图可知在 $\delta=3.9$ppm 附近应是 1H（多重峰）、6H（单峰）、3H（单峰）。再从 δ 值及碳谱的分析，可确切知道有两个化学等价的—OCH_3，另一—OCH_3、一个 CH，该 CH 与氧原子相连。它与碳谱中 $\delta=73.0$ppm 的谱线相对应。

δ 约为 3.49 及 3.67ppm 处的两个氢谱谱峰应与碳谱中的 66.0ppm 的 CH_2 相对应。在氢谱中的这八条谱线中，我们可找到四个等间距：$3.682-3.651=3.673-3.642=3.516-3.485=3.497-3.466$。从谱仪工作频率 360MHz 可计算出此间距相应于 11.2Hz。从这四个等间距及整个谱峰分布情况可知这是 ABX 体系的 AB 部分的峰形。由于它们是同碳二氢，因而 J_{AB} 为 ^2J，目前是 11.2Hz 很合理。从氢谱 δ 值可认为该 CH_2 与 O 相连。

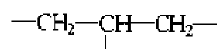
$\delta=2.70$ppm 处的八重峰与上面的分析相似，仍是同碳二氢形成的 ABX 体系中的 AB 部分，它们对应于碳谱中 40.1ppm 处的 CH_2。



LINE	HEIGHT	FREQ (Hz)	PPM
1	558.88	13902.22	153.105
2	66.08	12385.90	136.406
3	174.04	12137.77	133.673
4	823.18	9635.52	116.116
5	202.65	7031.90	77.442
6	193.40	7000.16	77.092
7	166.74	6968.42	76.743
8	419.68	6631.51	73.033
9	746.66	5989.42	65.961
10	583.53	5520.67	60.799
11	1501.47	5088.54	56.040
12	547.19	3637.46	40.059
13	181.13	.00	.000

图 3.20

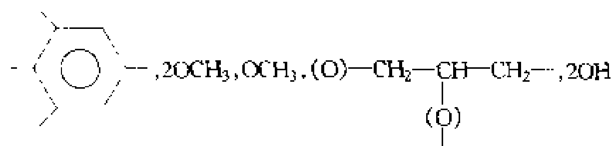
由于脂肪区仅有一个 CH，因而必然有下列结构单元：



由于该 CH 在氢谱及碳谱中的 δ 值均较大（分别为 3.90ppm 及 73.0ppm），因而应该与 O 相连。

总结以上所述，该未知物共含下列结构单元：

图 3.21

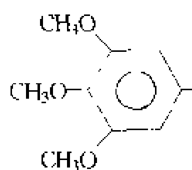


由以上结构单元计算出共重 242u，与其分子量相符，说明该未知物不再含别的杂原子，也说明我们上述的估计、分析是正确的。

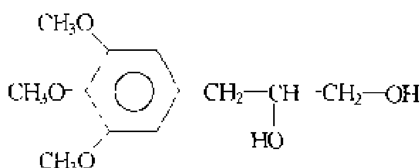
我们再次强调，为找出苯环上的取代基位置，分析苯环上被取代碳原子的 δ 值是重要线索。

从 153.1ppm（两个等价的被取代碳），136.4 和 133.7ppm（分别为一个被取代碳）

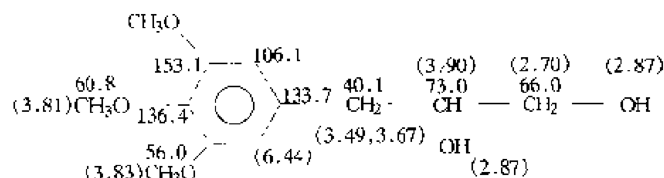
我们可以推出：



结合前面的分析，该未知物的结构式为：



其碳谱 δ 值（无括号）及氢谱 δ 值（在括号内）可指认如下：



例五：未知物的分子式为 $C_{13}H_{16}O_2N_2$，碳谱数据如下表所示。经滴加重水，进行交换后的氢谱如图 3.22 所示（在交换前有 8.2 及 5.8ppm 的两个钝峰，各相应于一个氢原子，3.58ppm 处原为四重峰），试推出其结构。

δ (ppm)	23.2	25.2	39.8	55.9	100.5	112.0	112.4	112.6	122.8	127.7
谱线多重性	q	t	t	q	d	d	d	s	d	s
	131.6	154.1	170.2							
	s	s	s							

解：从其分子式可计算出不饱和度为 7，此数值较大。

从碳谱知未知物分子无任何对称性，13 个碳原子的 δ 值均不同。从谱线多重性计算，共有 14 个氢原子连在碳上。与分子式相比，还余两个氢原子，应连在杂原子上，这和重水交换使两个钝峰消失相符。

170.2ppm 的信号肯定属于羰基，从其 δ 值知它还需与别的杂原子相连。55.9ppm 应该是一个甲氧基。分子式中仅含有两个氧，均已有归宿，因此前述的两个活泼氢应该都是 NH，这也和 NH 常为钝峰相符。它们分别在两处出峰进一步说明它们的交换速度不快（参阅 2.8）。

氢谱的高场区显示两个孤立强峰，分别对应三个氢原子，除 3.86ppm 处的甲氧基（与碳谱 55.9ppm 相对应）外，尚有一无耦合裂分的 CH_3 的峰，从其 $\delta_H = 1.92$ppm 及 $\delta_C = 23.2$ppn 可估计该 CH_3 与双键相连。

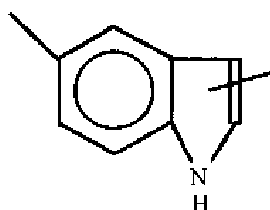
从高场区剩下的两组三重峰知有—CH_2—CH_2—结构单元。从 3.58ppm 处的峰组在交换前为四重峰可知该化合物的结构单元为—NH—CH_2—CH_2—。

从氢谱的苯环区 7.26ppm 处的双重峰（$J = 8.75$Hz，注意中间还有一 $CDCl_3$ 的溶剂峰），7.03ppm 处的双峰（$J = 2.38$Hz）及 6.87ppm 附近的峰组（d，d；$J = 8.76$，2.40Hz），立刻可知有1,2,4－取代苯环的存在。

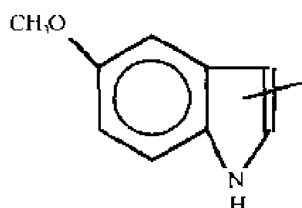
考虑到：①碳谱苯环-双键区共有 8 条谱线（即苯环加另一碳-碳双键），再加羰基，

图3.22

不饱和度仍差1。②在加重水交换前，8.2ppm处有个NH的峰。③苯环有1，2，4－取代，可推出未知物具有下述结构单元：



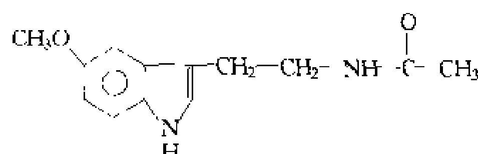
由于苯环上未取代处有相当小的 δ_H 和 δ_C 值，显示了取代基的较强的高场位移效应，甲氧基的 δ_C 及 δ_H 也与苯环上的甲氧基相符，因此可推出：



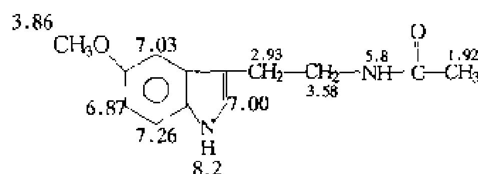
从前面脂肪区的分析及剩余的官能团，我们可以推出未知物剩下的结构单元为：



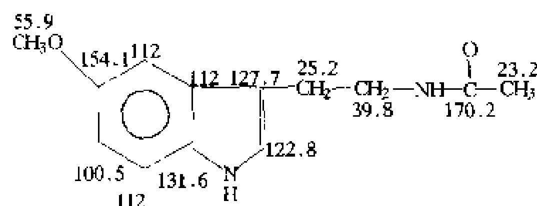
参照未取代的吡咯（pyrrole）的 δ_H：α-H：6.68，β-H：6.28ppm，由未知物氢谱7.00ppm 的单峰，可推测取代基在苯并吡咯的 β-位，即未知物结构式为：



该化合物的氢谱可完全指认：



该化合物的碳谱可作如下的初步指认（芳环区的部分谱线如需准确指认需补充数据）：



综合参考文献

[G1] F.W.Wehrli, A.P.Marchand, S.Wehrli, Interpretation of Carbon – 13 NMR Spectra, 2nd Ed, John Wiley &Sons, 1988

[G2] E.Breitmaier, W.Voelter, ^{13}C NMR Spectroscopy, 2nd. Ed. Verlag Chemie, 1978

[G3] J.T.Clerc, Structural Analysis of Organic Compounds, Budapest Akademai kiado, 1981

[G4] H.Günther, NMR Spektroskopie, 3.neubearbeitete und erweiterte Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992

参 考 文 献

[1] M.Karplus, J.A.Pople, J.Chem.Phys., 38, 2803—2807 (1963)

[2] J.A.Pople, Mol, Phys., 7, 301—306 (1964)

[3] M.L.Martin G.J.Martin, J.J.Delpuech, Practical NMR Spectroscopy, Heyden, 1980

第四章　脉冲序列的应用和二维核磁共振谱

脉冲-傅里叶变换核磁共振波谱仪的问世使低同位素丰度、低灵敏度的同位素的核磁共振测定得以实现，其后解决了测定碳原子级数（伯、仲、叔、季）的方法。这又称为碳-13谱线多重性（multiplicity）的确定，因为碳原子上相连的氢原子数目不同将导致碳谱谱线分裂数目的不同。以后核磁共振二维谱的出现开创了核磁共振波谱学的新时期。对鉴定有机化合物结构来说，解决问题更客观、可靠，而且大大地提高了所能解决的难度和增加了解决问题途径的多样性。

由于二维谱的脉冲序列不断涌现，有人称之为“自旋工程”（spin engineering），本书将按类别介绍，使读者有个概括的了解。为了能对二维谱有一个比较深入的认识，以便能较好地作图、识谱，本书将阐述脉冲序列和二维谱的理论。

本章用宏观磁化矢量讨论，因其具有三个优点：

(1) 物理意义明确，

(2) 化学工作者易于掌握，

(3) 除少数情况外，均可得出正确、清晰的结论。

由于用宏观磁化矢量不便或不能解释某些脉冲序列，因此本书附录1介绍了乘积算符的方法。

读者在掌握了本书的有关内容之后，将可以看懂有关二维谱的一般文献。

在本章末，简要地介绍了三维核磁共振谱。

4.1　基本知识

碳谱谱线多重性的确定和二维谱（特别是后者）都要应用各种脉冲序列。为对脉冲序列有一个深入的了解，我们先讨论有关的基本知识。

4.1.1　横向磁化矢量

1. 横向磁化矢量的产生

样品中的磁性核（有磁矩的核）在静磁场 $\boldsymbol{B}_0$ 的作用下产生了宏观磁化矢量（宏观磁化强度矢量）$\boldsymbol{M}$。为使磁性核发生共振，需要应用一个恰当频率的电磁波。射频电磁波是线偏振磁场，它可以分解为两个旋转方向相反的圆偏振（旋转）磁场。其中之一旋转方向与原子核进动方向相同，该旋转磁场与宏观磁化矢量 $\boldsymbol{M}$ 有相互作用。采用旋转坐标系，在旋转坐标系中旋转磁场 $\boldsymbol{B}_1$ 是相对静止的，沿 x'方向。$\boldsymbol{M}$ 在 $\boldsymbol{B}_1$ 的作用下绕 x'轴转动，偏离 z 轴，产生了横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_\perp$。

2. 横向磁化矢量和核磁共振信号

横向磁化矢量在实验室坐标系中是在转动的，它切割检出线圈，因而产生核磁共振

信号。

如果要定量计算核磁信号的大小，必须求解磁化强度矢量的运动方程——Bloch 方程，该方程的建立和求解是颇占篇幅的，对此有兴趣的读者可参阅有关文献。现仅叙述在旋转坐标系中该方程求解的结果。

横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上的不同取向（即 $\boldsymbol{M}_\perp$ 与 y' 轴构成的不同角度）将产生不同的信号。当横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_\perp$ 分别沿 y'、$-y'$ 和 x'、$-x'$ 时，它分别产生正、负吸收和正、负色散信号。所谓吸收信号是以频率变量为横坐标、以垂直共振频率 ω_0 的轴为对称轴的对称信号。所谓色散信号是以频率变量为横坐标、以共振频率 ω_0 为反对称中心的信号。横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上分别沿 y'、x'、$-y'$、$-x'$ 轴时所相应产生的信号，如图 4.1 所示。

从图 4.1 可以看到，$\boldsymbol{M}_\perp$ 沿 y' 轴时，产生正的吸收信号；沿 $-y'$ 轴时，产生负的吸收信号；沿 $\pm x'$ 轴时则是正、负色散信号。若 $\boldsymbol{M}_\perp$ 处于某中间位置，其信号则是两个相应的吸收和色散信号的加和。横向磁化矢量和 oy' 形成的夹角决定了信号的"相位"，这在后面的讨论中将是一个重要的概念。需说明的是，在记录谱图之前，相位是可以调节的，即任一个含色散分量的信号都可以调节为正的吸收信号。

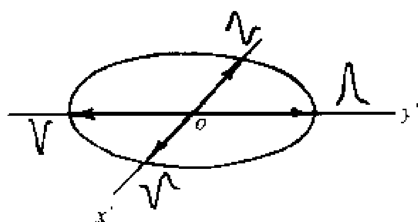


图 4.1　吸收信号和色散信号

3. 横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上的转动

一条谱线对应着一个横向磁化矢量。旋转坐标系的旋转频率为射频场频率，它相应于核磁谱图横坐标上的一个点。从理论上考虑，该点可以在核磁图的谱线之间，也可以在谱线之外。当选定该点之后，位于该点左侧的谱线，其频率较高，相应的横向磁化矢量较旋转坐标系旋转更快，即在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上正向旋转（正向旋转的具体方向决定于磁旋比 γ 的符号，对 ^{13}C 来讲，γ 为正，是顺时针方向旋转）。在该点右侧的谱线，其频率较低，相应的横向磁化矢量较旋转坐标系旋转较慢，在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上反向旋转（对 ^{13}C 而言，反时针方向旋转）。

原子核常与其它原子核有相互耦合作用。耦合作用使所讨论的原子核谱线产生分裂，形成一个峰组。弱耦合体系的谱图为一级谱图，其峰组中心位置为化学位移值，谱线以此点为中心对称分布，每一条谱线的位置可以用化学位移 δ 及耦合常数 J 来表示，因此，就每一条谱线而言，其对应的横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上的转动可分解为化学位移引起的转动及耦合引起的附加转动。化学位移引起的转动比较简单，不管旋转坐标系的旋转速度选择为何数值，化学位移值总相应于谱图上某一确定位置。耦合引起的附加转动情况比较复杂，因为在脉冲序列中可能采用去耦。在未采用去耦时，按所讨论谱线相距峰组中心的距离，其相应的横向磁化矢量相对化学位移所引起的转动有附加的转动。当进行去耦时，从开始去耦的瞬间起，耦合分裂的谱线相应的横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上相对固定，由它们的合矢量决定核磁共振的信号。后面将多次讨论这种情况。

下面举两个例子。先讨论 AX 体系的 A 原子核。A 的谱线被 X 分裂为二重峰，两

条谱线的位置分别为 $\nu_{A_1}=\nu_A+J/2$ 及 $\nu_{A_2}=\nu_A-J/2$。设旋转坐标系的旋转角速度为 $2\pi\nu_A$，谱线 1 的横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{\perp1}$则以 $2\pi\cdot J/2=\pi J$ 的角速度正向旋转；谱线 2 的横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{\perp2}$在 $x'y'$平面上的旋转角速度则为 $2\pi\ (-J/2)\ =-\pi J$，即它以 πJ 的角速度反向旋转。

现讨论 AX_2 体系的 A 原子核。A 的谱线被 X 分裂为三重峰：$\nu_{A_1}=\nu_A+J$，$\nu_{A_2}=\nu_A$，$\nu_{A_3}=\nu_A-J$。设旋转坐标系旋转的角速度为 $2\pi\nu_A$，谱线 1 的横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{\perp1}$则以 $2\pi\cdot J=2\pi J$ 的角速度（正向）旋转。（需注意的是，它比 AX 体系 ν_{A_1} 的横向磁化矢量旋转的角速度快一倍）。谱线 ν_{A_2} 的 $M_{\perp2}$在 $x'y'$平面上相对静止（因此时 $\nu_{A_2}=\nu_A$）。谱线 ν_{A_3} 的 $\boldsymbol{M}_{\perp3}$在 $x'y'$平面上旋转的角速度则为 $2\pi\ (-J)\ =-2\pi J$，即它以 $2\pi J$ 的角速度反向旋转。

4.1.2 自旋回波

自旋回波（spin echo）是讨论二维谱及其它多脉冲激发过程的重要基础。通过对自旋回波的讨论，除了有助于掌握自旋回波实验外，对其它脉冲序列原理的讨论也是有益的。自旋回波的脉冲序列为：

$$90^\circ_{x'}\text{—DE—}180^\circ_{x'}\text{—DE, AQT} \tag{4-1}$$

其中 90°、180°表示脉冲角度，即磁化矢量绕旋转坐标系某一坐标轴转动的角度；

下标 x'（或 y'）表示磁化矢量围绕它转动的坐标轴；

DE 表示某一固定的时间间隔（delay）；AQT 表示测定信号的采样时间（acquisition time）。

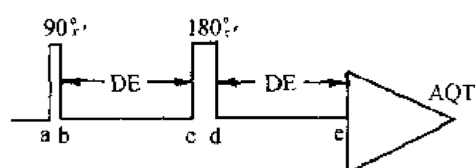


图 4.2 自旋回波的脉冲序列

脉冲序列（4-1）可用图 4.2 表示，该图中横坐标上的小写字母分别表示某些选定的时刻。

自旋回波的作用及原理，需从无耦合、异核耦合及同核耦合三种体系加以讨论。

1. 无耦合时的自旋回波

无耦合是最简单的情况。无耦合时自旋回波形成的原理如图 4.3 所示。图中（a）、（b）、（c）等相应于图 4.2 中选定的时刻。

图 4.3 可具体解释如下：

（a）在 90°脉冲之前，处于平衡状态的宏观磁化矢量 $\boldsymbol{M}_0$ 沿 z 轴方向。

（b）经过 90°脉冲的作用，$\boldsymbol{M}_0$ 绕 x'轴转动，从 z 轴方向转到了 y'轴方向，成为横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_\perp$。

设 $\boldsymbol{M}_\perp$ 在旋转坐标系 $x'y'$平面上以顺时针方向旋转。由于样品内部磁场的非均匀性，按式（1-12），核所在处的磁感强度较高时，其横向磁化矢量转动较快；反之，核所在处的磁感强度较低时，其横向磁矢量转动则较慢。由于横向磁化矢量转动的速度不一，横向磁化矢量在转动时将逐渐散开。这个散开是连续分布的。这时可应用等频线（isochromate）的概念（类似于光色散时的单色光的概念）。等频线相应于一无限小体积元（其中磁场强度是均匀的）中所讨论的核的横向磁化矢量。把旋转最快的等频线标为

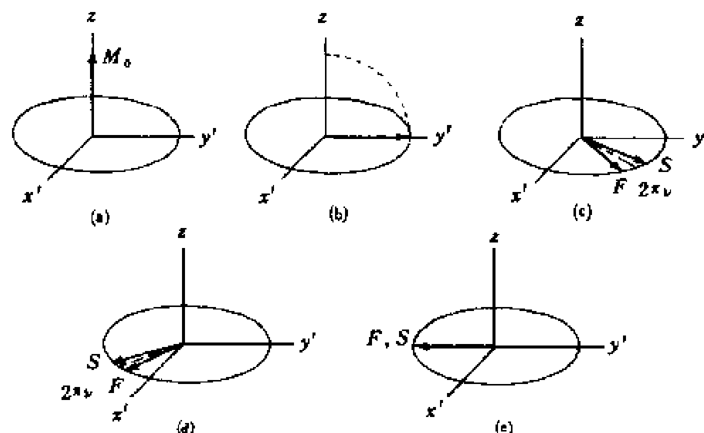


图 4.3　无耦合时自旋回波形成的原理

F；旋转最慢的等频线标为 S。F 和 S 相对 $2\pi\bar{\nu}$ 是对称分布的，此处 $2\pi\bar{\nu}$ 为横向磁化矢量平均的转动角速度，$\bar{\nu}$ 相应于该核化学位移值。

随着时间的增加（从 b 到 c），F 和 S 散开的角度也增大，到 DE 终点 c 时如图 4.3（c）所示。

由于绕 x' 轴的 180°脉冲的作用，F 和 S 的前后位置相互颠倒，在 d 时刻，F 处于 $2\pi\bar{\nu}$ 之后，S 处于 $2\pi\bar{\nu}$ 之前，$2\pi\bar{\nu}$ 则转到相对于 y' 轴 $\pi - 2\pi\bar{\nu}\cdot$DE 处。

现在，F 在 $2\pi\bar{\nu}$ 之后，但 F 比 $2\pi\bar{\nu}$ 旋转快；S 在 $2\pi\bar{\nu}$ 之前，但 S 比 $2\pi\bar{\nu}$ 旋转慢；因此，随着 $2\pi\bar{\nu}$ 旋转，F 和 S 逐渐向中心（$2\pi\bar{\nu}$）靠拢，在第二个 DE 中发生的变化恰是第一个 DE 中发生的逆过程。在第二个 DE 的终点 e，(bc = de)，F、S 和 $2\pi\bar{\nu}$ 会聚在一起（同时到达 $-y'$ 轴），形成一个回波，即自旋回波，这个过程也可称为重聚集（refocus）。

如果忽略横向弛豫，$M_\perp$ 的长度不发生变化。如果考虑横向弛豫，在第二个 DE 的终点 e，$M_\perp$ 的长度降为 M_0e^{-2DE/T_2}。此处的 T_2 为核固有的横向弛豫时间，它消除了磁场不均匀性的影响。因此用自旋回波方法可以精确地测定 T_2。在第一个 180°脉冲之后，每隔 2DE，连续采用一系列 180°脉冲。在每个 180°脉冲后的 DE 处（也就是每两个 180°脉冲之间的中点）都形成了自旋回波，此时都采样。从 M_0e^{-2DE/T_2}、M_0e^{-4DE/T_2}、M_0e^{-6DE/T_2}……的数值及其对应的时间，即可求出 T_2。该脉冲序列及采样点分布如图 4.4 所示。

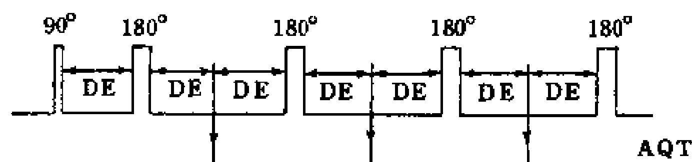


图 4.4　测定 T_2 的自旋回波脉冲序列及取样

当样品中混杂有蛋白质、高聚物等大分子时，采用自旋回波可保留样品信号，消去大分子的信号。因大分子的 T_2 小，经过若干次自旋回波之后，其信号消失，以后的自旋回波仅反映样品（小分子）的信号。

上述产生自旋回波的脉冲序列（4-1）可改进为：

$$90^\circ_{y'}—DE—180^\circ_{y'}—DE，AQT \tag{4-2}$$

该脉冲序列的原理如图 4.5 所示。

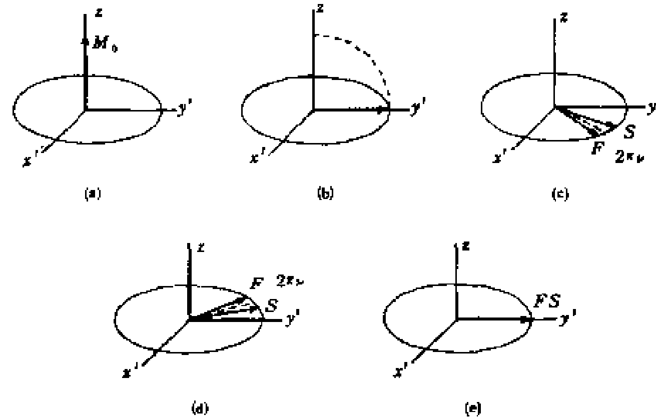


图 4.5 改进的自旋回波脉冲序列的原理

对比图 4.3 和图 4.5，它们的前半部是一样的，后半部是相似的，不必再解释了。读者可以看到在第二个 DE 的终点，F、S 和 $2\pi\nu$ 重聚焦于 y' 轴。脉冲序列（4-2）相对（4-1）具有一定优点。按式（1-47），脉冲角度是由脉冲的作用宽度 t_p 决定的，实验中 t_p 不能完全准确，且样品中射频场 B_1 也具有非均匀性，因此脉冲的角度会有一定的误差。当连续应用 180°脉冲时，脉冲序列（4-1）会积累相角误差，脉冲序列（4-2）则克服了这一缺点。设实际脉冲角度为 $180^\circ+\theta$（或 $180^\circ-\theta$），经偶数个 $180^\circ+\theta$ 的脉冲，磁化矢量总回到 $x'y'$ 平面，读者自己画图容易看清这点。

以上着重讨论了自旋回波消除了外磁场 B_0 的不均匀性，使分散开的磁化矢量重新会聚这一效能，自旋回波还有一个重要的用途，这就是使化学位移重聚焦。

设想样品中有两种化学位移不等同的核（一种同位素，但其化学环境不同）。如前所述，对一个样品进行测试，只有一个射频场频率，即只有一个旋转坐标系。对第 i 种核来说，其相应的横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{\perp i}$ 在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上转动的角速度为 $\omega_i-\omega$，$\omega_i=2\pi\nu_i$，ν_i 为其化学位移，ω 为旋转坐标系转动的角速度。不同核的 $\omega_i-\omega$ 可以有很大的差别（以碳谱而论，其谱宽是很大的），其数值常常远大于 J，此时该核的信号的相位（即其对应的横向磁化矢量与 y' 轴构成的夹角）则可能难以预测。

图 4.6 描绘了 $90^\circ_{x'}$—DE—$180^\circ_{x'}$—DE，AQT 脉冲序列对两种化学位移不同的核的横向磁化矢量使之重聚焦的情形。在 $90^\circ_{x'}$ 脉冲结束时，各种核的宏观磁化矢量均转到 y' 轴上，它们的横向磁化矢量此刻是同相位的。在 $90^\circ_{x'}$ 脉冲之后，由于 $\omega_i-\omega$ 的数值不同，两个横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的角速度不同，假设有：$(\omega_2-\omega)>(\omega_1-\omega)$。在 180°脉冲将开始时，两者的相位是不同的。参照图 4.3 可以知道，$180^\circ_{x'}$ 脉冲前后的二横向磁化矢量在 y' 轴上投影的绝对值相同，但符号相反，即 $180^\circ_{x'}$ 脉冲使信号反号而绝对值保持不变。在第二个 DE 期间，各横向磁化矢量所产生的信号的变化恰如其在第一个 DE 期间的反符号反方向的逆过程，在第二个 DE 的终点，各横向磁化矢量都转动到 90°脉冲结束时的反相位，即 $-y'$ 方向，它们的相位再次相同。

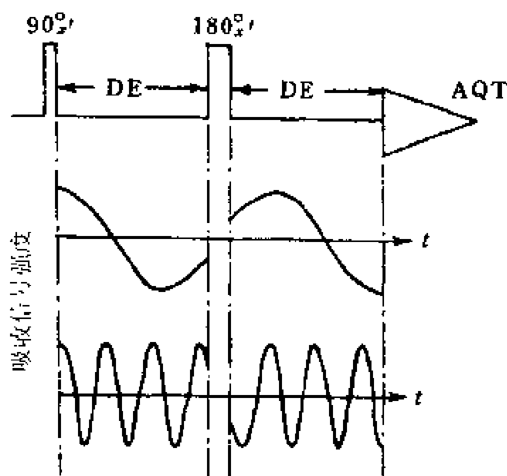


图 4.6　自旋回波脉冲序列使具有不同化学位移的核的横向磁化矢量重聚焦

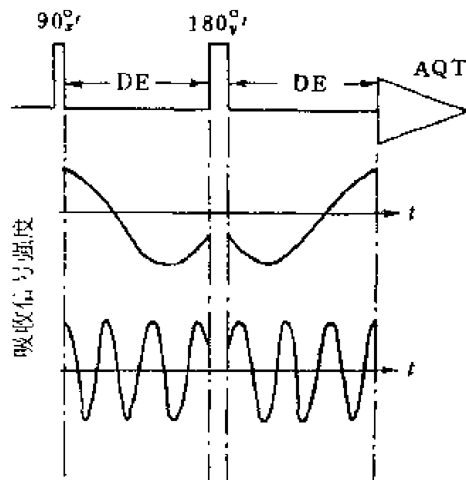


图 4.7　改进的自旋回波脉冲序列使具有不同化学位移的核的磁化矢量重聚焦

图 4.7 描述了 $90^\circ_{x'}$—DE—$180^\circ_{y'}$—DE，AQT 脉冲序列对磁化矢量的作用。与图 4.6 不同的是，由于 180°脉冲绕 y'轴转动，各横向磁化矢量绕 y'转动 180°之后在 y'轴上的投影和它们在 180°脉冲前的投影完全相同。在第二个 DE 期间的变化，则正好是在第一个 DE 期间的逆变化。在第二个 DE 的终点，各横向磁化矢量均回到 y'轴方向，相位完全相同，即它们重新聚焦。

从图 4.6 及图 4.7 可知，不论是 $180^\circ_{x'}$还是 $180^\circ_{y'}$的脉冲，自旋回波都可以使具有不同化学位移的核的横向磁化矢量重聚焦，这对后面的讨论将是有用的。对有耦合的异核或同核体系，这个结论仍然成立。我们可以这样来分析横向磁化矢量在 $x'y'$平面上的运动：对有耦合的体系，化学位移所对应的磁化矢量的转动和无耦合的体系是类似的，耦合现象的存在只是使磁化矢量在化学位移引起的转动之上叠加了因 J 而引起的附加转动（如果化学位移 δ 值处无谱线，就不存在对应的磁化矢量，但这样的考虑方式是可以的）。由于上述原因，下面讨论有耦合体系（异核及同核）的自旋回波时，我们将不再论及化学位移重聚焦这一点。

2. 异核耦合体系的自旋回波

为简化讨论，我们以异核 AX 体系为例，讨论其中的 A 原子核。

AX 体系中的 A 原子核谱线被 X 核耦合分裂为两重峰，即两条谱线。每条谱线又会因静磁场 B_0 的不均匀性而加宽。

从前面无耦合时自旋回波的讨论可以知道，当采用自旋回波脉冲序列时，磁场的非均匀性引起的谱线加宽效应被消除，对异核耦合 AX 体系也是这样，因此，我们将注意力集中于自旋回波脉冲序列对（耦合）分裂的谱线的影响，这可以从两个角度来进行讨论：

1）从横向磁化矢量在 $x'y'$平面上的转动来考虑

A 被 X 耦合分裂，两条谱线的频率分别为 $\nu_{A_1}=\nu_A+J/2$ 和 $\nu_{A_2}=\nu_A-J/2$。两条谱线分别对应自己的宏观磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{A_1}$ 和 $\boldsymbol{M}_{A_2}$，在 90°脉冲之前，它们都沿 z 轴方向。

90°脉冲使它们从 z 轴转到 y' 轴。需注意的是：由于现在讨论的是异核耦合体系，A 核和 X 核共振频率相差很大，对 A 核的脉冲（90°也好，180°也好）对 X 核都不起作用。在图 4.2 中的 b 时刻之后，在 $x'y'$ 平面上，$\boldsymbol{M}_{\perp}$（A_1）将比 $2\pi\bar{\nu}_A$ 旋转快，二者旋转角速度之差为 πJ（参阅 4.1.1），$\boldsymbol{M}_{\perp}$（A_2）则比 $2\pi\bar{\nu}_A$ 旋转慢（πJ）。我们完全可以模仿无耦合时自旋回波的讨论，设想 $\boldsymbol{M}_{\perp}$（A_1）对应 F，$\boldsymbol{M}_{\perp}$（A_2）对应 S，因此，在第二个 DE 的终点 e 时，$\boldsymbol{M}_{\perp}$（A_1）和 $\boldsymbol{M}_{\perp}$（A_2）（及 $2\pi\bar{\nu}_A$）会聚于 $-y'$ 轴。

2）从能级图考虑

设谱线 A_1 和 A_2 分别对应跃迁 $\alpha\alpha\leftrightarrow\beta\alpha$ 及 $\alpha\beta\leftrightarrow\beta\beta$。

先讨论谱线 A_1。在图 4.2c 点之前完全与以前的讨论相同：谱线 A_1 的横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{\perp 1}$ 在 $x'y'$ 平面上从 y' 轴开始，旋转了 $2\pi\nu_{A_1}\cdot$DE 弧度。在 c 点，施加 180°脉冲。在 d 点，$\boldsymbol{M}_{\perp 1}$ 相对 y' 构成 $\pi-2\pi\nu_{A_1}\cdot$DE 的角度。如前所述，180°脉冲仅作用于 A 而不同时作用于 X。在 180°脉冲的作用下，A 核的自旋状态改变：α 变 β；β 变 α；X 核的自旋状态则保持不变。在此条件下，$\alpha\alpha\leftrightarrow\beta\alpha$ 变为 $\beta\alpha\leftrightarrow\alpha\alpha$，能级差不变，谱线频率不变、在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上旋转的相对角速度不变。在第二个 DE，$\boldsymbol{M}_{\perp 1}$ 旋转的角度为 $2\pi\nu_{A_1}\cdot$DE。从图 4.2 的 b 点到 e 点（即经过 DE—180°—DE），$\boldsymbol{M}_{\perp 1}$ 在 $x'y'$ 平面上旋转，在 e 点时它相对 y' 轴构成的角度为：

$$\pi-2\pi\nu_1\cdot\mathrm{DE}+2\pi\nu_1\cdot\mathrm{DE}=\pi \tag{4-3}$$

谱线 2 可仿照上述方法讨论，最后亦有同样的结论：从图 4.3 的 b 点到 e 点，$\boldsymbol{M}_{\perp 2}$ 在 $x'y'$ 平面上旋转，在 e 点时它相对 y' 轴构成的角度为：

$$\pi-2\pi\nu_2\cdot\mathrm{DE}+2\pi\nu_2\cdot\mathrm{DE}=\pi \tag{4-4}$$

因此，谱线 1，2 分别所对应的 $\boldsymbol{M}_{\perp 1}$ 和 $\boldsymbol{M}_{\perp 2}$ 在第二个 DE 的终点 e 会聚于 $-y'$ 轴。

从以上两个角度的讨论都得到了相同的结论：自旋回波使耦合体系两个横向磁化矢量重聚焦。

当把脉冲序列（4-1）换成（4-2）时，与无耦合时的情况相似；在第二个 DE 的终点，两个横向磁化矢量会聚于 y' 轴。当重复应用 180°脉冲时，脉冲相角误差不积累。

3. 同核耦合体系的自旋回波

为简化讨论，我们以同核 AX 体系为例，仅讨论其中的 A 原子核。

同核 AX 体系与异核 AX 体系一样，A 核谱线被 X 核耦合分裂为两重峰；另一方面，同核 AX 体系和异核 AX 体系不同，因为 X 核和 A 核是同一种类的核，共振频率很相近（相差仅在于化学位移的差别），脉冲作用于 A 核的同时也作用于 X 核，因此自旋回波脉冲序列（4-1）的作用和在异核 AX 体系时不同。

如同关于异核 AX 体系的讨论所述：当采用自旋回波脉冲序列时，磁场非均匀性引起的谱线加宽效应被消除。因此，我们的注意力仅集中于自旋回波脉冲序列对分裂的谱线的影响，我们仍可以从两个角度来进行讨论：

1）从能级图考虑

我们仍设谱线 A_1 及 A_2 分别对应跃迁 $\alpha\alpha\leftrightarrow\beta\alpha$ 及 $\alpha\beta\leftrightarrow\beta\beta$。设谱线 A_1 及 A_2 的频率分别为 $\nu_{A_1}=\nu_A+J/2$ 及 $\nu_{A_2}=\nu_A-J/2$。

先讨论谱线 A_1。在图 4.3c 点，谱线 A_1 对应的横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{\perp 1}$在旋转坐标系 $x'y'$平面上相对 y'轴旋转了 $2\pi \cdot (\nu_A + J/2) \cdot DE$ 弧度。经 $180°_x$脉冲，$\boldsymbol{M}_{\perp 1}$相对 y'轴的角度为 $\pi - 2\pi(\nu_A + J/2) \cdot DE$ 弧度。

现在需要注意的是，由于是同核 AX 体系，180°脉冲作用于 A 核的同时，也作用于 X 核，即 180°脉冲同时改变 A 核和 X 核的自旋状态。因此 $\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha$ 变为 $\beta\beta \leftrightarrow \alpha\beta$，即经过 180°脉冲之后，谱线 A_1 的横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{\perp 1}$的旋转角速度变为谱线 A_2 的横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{\perp 2}$的旋转角度，即它在第二个 DE 旋转的角度为 $2\pi(\nu_A - J/2)$ DE。由上述可知，在第二个 DE 的终点 e，该横向磁化矢量在旋转坐标系 $x'y'$平面上相对 y'轴旋转的角度（弧度）为：

$$\pi - 2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right) \cdot DE - 2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right) \cdot DE = \pi - 2\pi J DE \qquad (4\text{-}5)$$

谱线 A_2 的情况是完全类似的。在 c 点，$\boldsymbol{M}_{\perp 2}$在 $x'y'$平面上相对 y'轴旋转了 $2\pi(\nu_A - J/2) \cdot DE$弧度，180°脉冲使它相对 y'轴构成 $\pi - 2\pi(\nu_A - J/2) \cdot DE$ 弧度 180°脉冲使 $\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$ 变为 $\beta\alpha \leftrightarrow \alpha\alpha$，即经过 180°脉冲之后，该横向磁化矢量以 $(\nu_A + J/2)$ 的角速度旋转。在第二个 DE 的终点 e，它在 $x'y'$平面上相对 y'轴构成的角度为：

$$\pi - 2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right) \cdot DE + 2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right) \cdot DE = \pi + 2\pi J \cdot DE \qquad (4\text{-}6)$$

从上面的分析可知，在第二个 DE 的终点 e，与异核 AX 体系的结果不同，两横向磁化矢量并不会聚于 $-y'$轴，而是以 $-y'$轴为对称轴，构成一个角度 $4\pi J \cdot DE$。因为 A 的信号强度为 $\boldsymbol{M}_{\perp A}$在 y'轴上的投影，所以在此条件下，A 的信号强度被 $\cos(2\pi J \cdot DE)$ 所调制（modulated） 需要强调的是，从核磁共振的参数来看，信号强度被耦合常数 J 调制，而与化学位移 δ 无关。图 4.8 描述了这个过程。

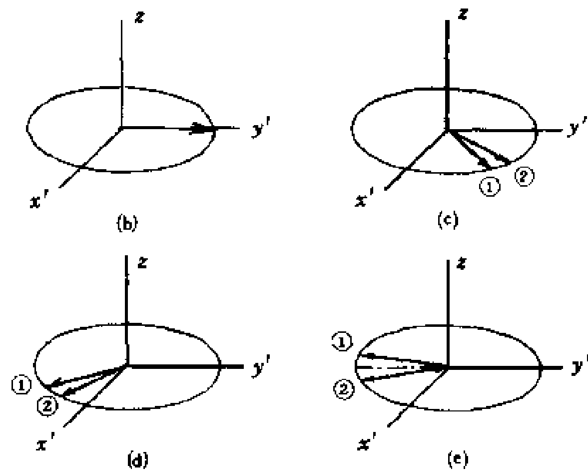


图 4.8 核磁信号强度被耦合常数 J 所调制

我们可以进一步用图 4.9 说明 180°脉冲的作用。$180°_{x,A}$使 A 核的两个横向磁化矢量绕 x'轴旋转 180°，如图 4.9（d）所示，而 180°脉冲同时又作用于 X 核，即 $180°_{x,X}$使两横向磁化矢量的旋转速度相互交换（d′）。以后的分析同图 4.8。

2）从 X 核磁矩的作用考虑

我们可作如下的设想：把 AX 体系的 A 核分为两半，一半的 A 核为 A_1，它与 X 核中的一半 X_1 耦合，X_1 的磁矩与外磁场 B_0 大体平行，A_1 核的局部磁场增强，相应的频率为 $\nu_A + J/2$；另一半的 A 核为 A_2，情况与上相反，相应的频率为 $\nu_A - J/2$。

为避免重复，我们仅对 180°脉冲的作用进行讨论，在 180°脉冲之前，谱线 A_1 对应的横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{\perp 1}$在 $x'y'$平面上旋转较快，在 180°脉冲之后，A 核自旋状态被翻转

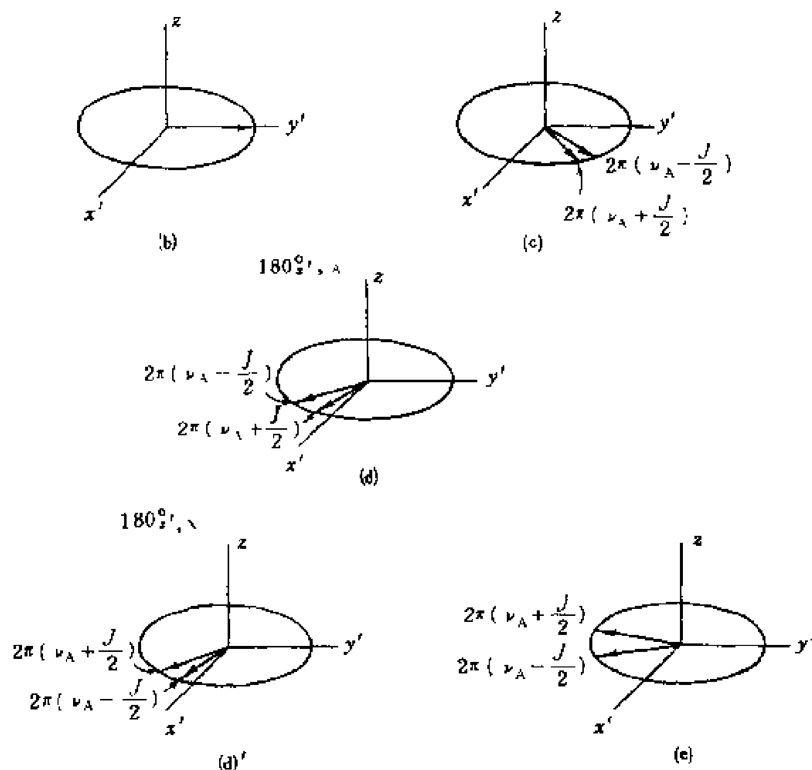


图 4.9 信号强度 J 调制的另一说明

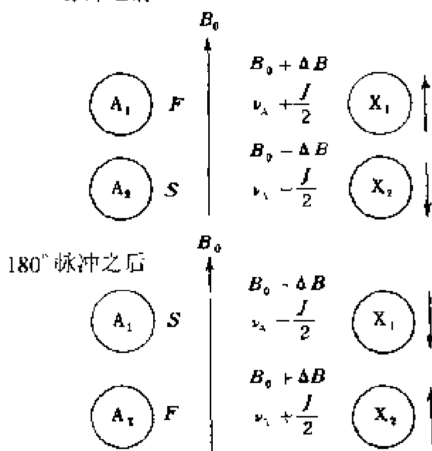


图 4.10 180°脉冲交换两个横向磁化矢量的旋转角速度

的同时，X 核的自旋状态也被翻转。此时 X_1 的磁矩变为与外磁场 B_0 大体反平行，A_1 核的局部磁场减弱，谱线 A_1 所对应的横向磁化矢量在 $x'y'$平面上旋转较慢了。图 4.10 表明了这个过程。

以上两种考虑方式都得到了同样的结果。

如果以脉冲序列（4-2）代替（4-1），与前面讨论的无耦合时及异核 AX 体系的情况类似，我们就不再重复分析。其最后结果为在第二个 DE 的终点，以 y'轴为对称轴，$\boldsymbol{M}_{\perp 1}$和 $\boldsymbol{M}_{\perp 2}$形成 $4\pi J\cdot$DE 的角度。

对异核耦合体系，能否把核磁共振的信号强度进行 J 调制呢？答案是肯定的。之所以同核耦合体系能有 J 调制，在于 180°脉冲同时使 A 核和 X 核的自旋状态翻转。对异核耦合体系，如对 A 核和 X 核同时施加 180°脉冲，则应有与同核耦合 J 调制的同样结果。此时的脉冲序列为：

$$90^{\circ}_{x'A}\text{—DE—}180^{\circ}_{x'A}\text{—DE, AQT}_{A} \qquad (4\text{-}7)$$
$$180^{\circ}_{x'X}$$

其中　下标 A、X 表示脉冲作用的核；

下标 x'表示磁化矢量围绕它转动的（旋转坐标系）坐标轴。如前所述，x'可改为 y'。

4.1.3 核磁信号的相位被化学位移所调制

我们现在讨论脉冲序列：

$$90^\circ_A—DE—180^\circ_X—DE,\ AQT_A \tag{4-8}$$

即异核耦合体系，180°脉冲仅作用于非采样核。

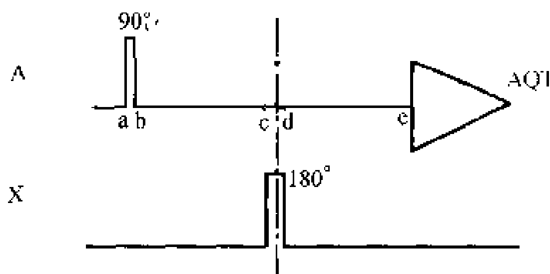


图 4.11 脉冲序列（4-8）

在此脉冲序列中，我们只标注了作用的核，未标注磁化矢量围绕之转动的坐标轴，因为第一个90°脉冲总是绕 x' 轴的，它使处于平衡态的宏观磁化矢量转到 y' 轴，成为横向磁化矢量；而180°脉冲绕 x' 轴与绕 y' 轴作用是相似的。

我们仍以异核 AX 体系为例。

脉冲序列（4-8）的图象表示及其对磁化矢量的作用分别见图 4.11 及图 4.12。

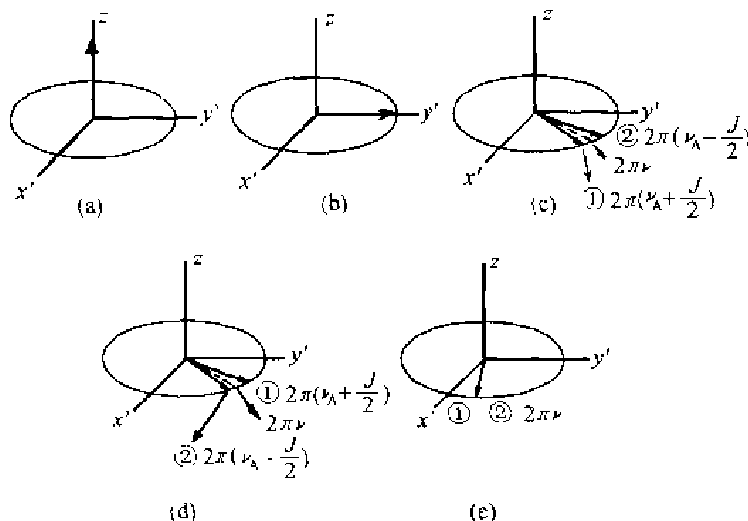


图 4.12 核磁信号的相位被化学位移所调制

在本节已对90°脉冲、特别是180°脉冲进行了充分的讨论，现仅对脉冲序列（4-8）作如下的补充解释：

1）在第一个 DE 的终点 c，并无对 A 核的 180°脉冲，所以在 $x'y'$ 平面上 A 核的两个横向磁化矢量在连续转动。但 180°_X 脉冲使 $\alpha\alpha\leftrightarrow\beta\alpha$ 变为 $\alpha\beta\leftrightarrow\beta\beta$，$\alpha\beta\leftrightarrow\beta\beta$ 变为 $\alpha\alpha\leftrightarrow\beta\alpha$，即它使两个横向磁化矢量相互交换旋转角速度。

2）在第二个 DE 的终点 e，两个横向磁化矢量会聚，这个会聚的位置（$2\pi\bar{\nu}_A\cdot$DE）与耦合常数 J 无关，它决定于 A 核的化学位移 δ_A，即信号的相位被化学位移所调制。

4.1.4 BIRD 脉冲序列

BIRD 是 bilinear rotational decoulpling 的缩写词，译为双线性旋转去耦。

BIRD 脉冲序列用图 4.13 表示。

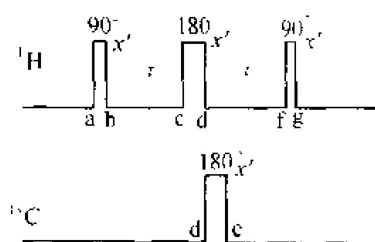


图 4.13　BIRD 脉冲序列

实际上，对^1H的 180°脉冲和对^{13}C的 180°脉冲是同时加的（无先后之分）。仅为讨论方便，^{13}C的 $180^\circ_{x'}$脉冲紧接在^1H的 $180^\circ_{x'}$脉冲之后。这样讨论也是有道理的，因 τ 是毫秒级而脉冲宽度是微秒数量级。

BIRD 脉冲具有下列作用：

①区分直接与^{13}C相连的氢（$^1H—^{13}C$）和直接与^{12}C相连的氢（$^1H—^{12}C$）的磁化矢量；

②区分直接与^{13}C相连的氢（与$^1J_{CH}$相联系）和间接与^{13}C相连的氢（与$^2J_{CH}$,$^3J_{CH}$等相联系）的磁化矢量。

我们先讨论第一点，BIRD 脉冲序列的原理如图 4.14 所示。

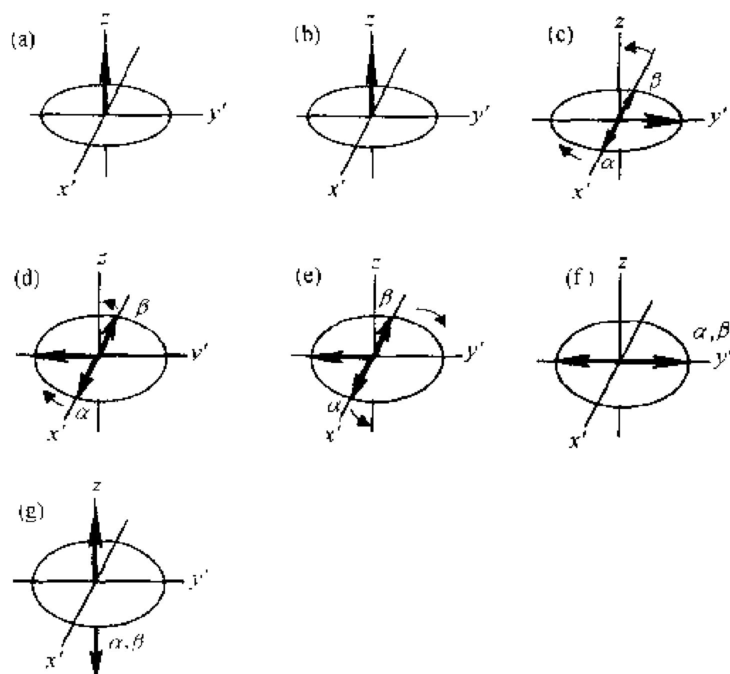


图 4.14　BIRD 脉冲序列原理（　）

在（a）点，两种氢的磁化矢量均沿着 z 轴。经 $90^\circ_{x'}$脉冲的作用，两种氢的磁化矢量均转到 y'轴（b）点。设旋转坐标系的旋转频率等于氢的化学位移，与^{12}C相连的氢的磁化矢量将一直沿着 y'轴方向，与^{13}C相连的氢有两个磁化矢量（因在谱图上是受^{13}C裂分的两条谱线）将从 y'轴方向开始，分别以 $2\pi\cdot{}^1J_{CH}/2$ 的角速度沿顺时针、反时针方向旋转（α、β）。由于 $\tau = 1/2^1J_{CH}$，到(d)点时，α 或 β 均转动了 $2\pi \times \frac{^1J_{CH}}{2} \times \frac{1}{2^1J_{CH}} = \frac{\pi}{2}$，亦即 α，β 二磁化矢量分别沿 x' 和 $-x'$ 轴方向。与^{12}C相连的氢的磁化矢量

仍沿 y'轴。对^1H施加$180°_x$脉冲，沿 y'轴的磁化矢量转到$-y'$轴，沿上x'轴的磁化矢量保持不动。紧接着对^1H施加$180°_x$脉冲之后马上就施加对^{13}C的$180°_x$脉冲（实际上二者是同时加的），α，β 的旋转方向改变（e 点）。又经历 $\tau = 1/2^1J_{CH}$的时间间隔，即（f）点，α，β 二磁化矢量会聚于 y'轴，而与^{12}C相连的氢的磁化矢量仍沿着$-y'$轴方向。经$90°_x$脉冲的作用（f 点），与^{12}C相连的氢的磁化矢量沿 z 轴方向，与^{13}C相连的氢的磁化矢量（α，β）则沿$-z$轴。两者完全区分开了。

如果最后对^1H的$90°$脉冲沿$-x'$轴，则与^{12}C相连的氢的磁化矢量沿$-z$轴方向而与^{13}C相连的氢的磁化矢量则沿 z 轴方向。

下面我们讨论用 BIRD 脉冲序列区分直接与^{13}C相连的氢（与$^1J_{CH}$相联系）和间接与^{13}C相连的氢（与^{13}C,^1H的长程耦合相联系）的磁化矢量，其原理如图 4.15 所示

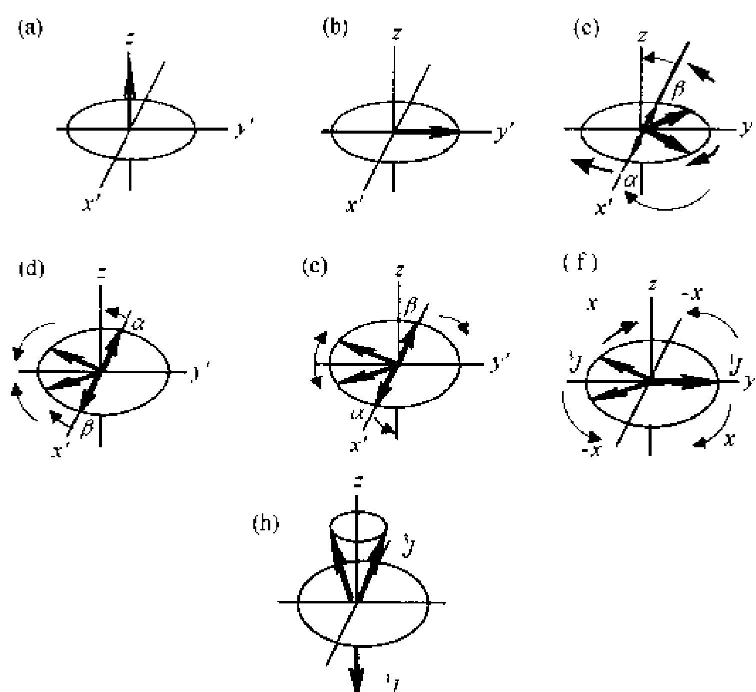


图 4.15 BIRD 脉冲序列原理（二）

现假定样品中有两个^{13}C,^1H体系：一个由$^1J_{CH}$相联系，另一个由$^3J_{CH}$相联系。

有了前面对图 4.14 讨论的基础，对图 4.15 的叙述就可从简，因为直接与^{13}C相连的氢的磁化矢量的运动完全是一样的，无需再重复。我们仅讨论与$^3J_{CH}$相联系的两个磁化矢量的运动。在（a）点，这两个磁化矢量沿着 z 轴。经$90°_x$脉冲的作用，它们均转到 y'轴方向（b 点）。到达 $x'y'$平面之后，这两个磁化矢量要转动。现仍假设旋转坐标系的旋转频率等于氢的化学位移值，因此这两个磁化矢量分别以 $2\pi \times {}^3J_{CH}/2$ 的角速度沿顺、反时针方向旋转，经 τ 的时间间隔，它们各自转动了 $2\pi \times \frac{^3J_{CH}}{2} \times \frac{1}{2^1J_{CH}}$。由于$^3J_{CH}$比$^1J_{CH}$小得多，因此在（c）点，两个磁化矢量仅构成一个较小的角度。施加对^1H的$180°_x$脉冲，该两磁化矢量转到$-y'$轴方向（d 点）。对^{13}C施加$180°_x$脉冲，二磁化矢量改变旋转方向（e 点）。以后再经 τ 的时间间隔，如前所述，两个磁化矢量仍

构成一个不大的夹角，沿 $-y'$ 轴的两侧（f 点），对^{1}H 施加 $90°_x$ 脉冲，这两个磁化矢量沿 z 轴两侧，与^{13}C 相连的氢的磁化矢量则沿 $-z$ 轴方向。

4.1.5 自旋锁定

自旋锁定（spin locking）实验由来已久，起初是应用于弛豫时间 $T_1\rho$ 的测量（见后），后来自旋锁定也用于某些二维谱，此处有必要作一个较深入的讨论。

自旋锁定的脉冲序列如图 4.16 所示。时间轴上的几个小写英文字母表示某些特定的时刻。

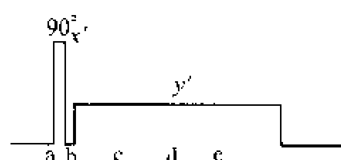


图 4.16 自旋锁定的脉冲序列

下面我们分析自旋锁定实验的原理，而原理的分析和体系相联系。我们先讨论孤立的自旋体系的情况。孤立自旋体系的磁化矢量在自旋锁定实验中的变化如图 4.17 所示。

在 a 点，体系处于平衡状态，磁化矢量 $\boldsymbol{M}_0$ 沿着 z' 轴。此时沿 x' 轴方向加一个 90°脉冲，即 $\boldsymbol{B}_1$ 沿 x' 轴，使

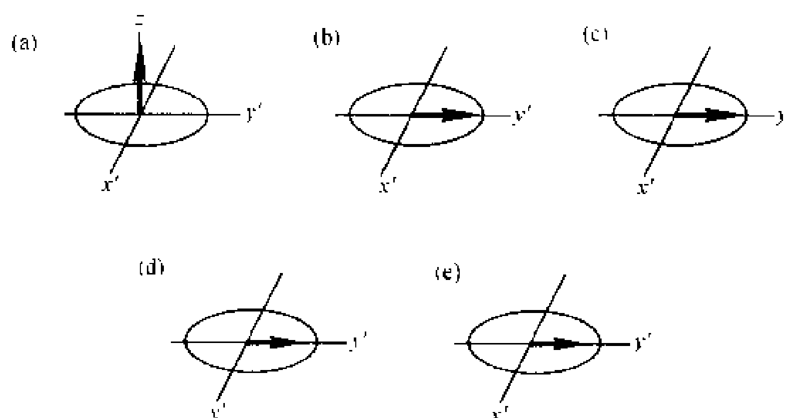


图 4.17 孤立自旋体系的磁化矢量在自旋锁定时的变化

$\boldsymbol{M}_0$ 绕 x' 轴转动 90°，从 z' 轴到达 y' 轴（b 点）。请注意，上述 x'，y' 和 z' 轴为旋转坐标系的三个轴。在 $\boldsymbol{M}_0$ 从 z' 轴转到 y' 轴时，立即把 $\boldsymbol{B}_1$ 从 x' 轴移到 y' 轴，即沿着 y' 轴加 $\boldsymbol{B}_1$，且使它延续一较长的时间间隔，所谓较长的时间间隔是与弛豫时间相比而言。由于横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}$ 与 $\boldsymbol{B}_1$ 方向相同，它们之间的力矩为零，$\boldsymbol{M}$ 不能再改变方向，只能一直沿着 y' 轴的方向，因此叫作自旋锁定。$\boldsymbol{M}$ 的方向虽然不能变，但弛豫过程总是要发生的，因此从 b 点顺次到 c，d 和 e 点，横向磁化矢量的长度逐渐递减。所以，利用自旋锁定实验我们可以测定弛豫时间。由于这时 $\boldsymbol{M}$ 是沿着 $\boldsymbol{B}_1$ 方向发生弛豫的，在某种意义上类似于固定坐标系中的自旋点阵弛豫过程，而目前 $\boldsymbol{B}_1$ 相当于固定坐标系中的 $\boldsymbol{B}_0$，因此这是在旋转坐标系中的 T_1 型弛豫，测出的弛豫时间称为 $T_1\rho$（ρ 表示在旋转坐标系中）。

以上是对孤立的磁化矢量的讨论。下面我们讨论二旋体系的情形。

当应用自旋锁定于二旋体系时，一般并非应用图 4.16 所示脉冲序列，我们仅讨论在自旋锁定状态下两种核的磁化矢量的变化。

从前面的讨论可知，就某一种核而言，一旦其横向磁化矢量沿着 y' 轴而 $\boldsymbol{B}_1$ 又应用于 y' 轴时，该横向磁化矢量即被“锁定”于 y' 轴。现在有两个横向磁化矢量，这两个横向磁化矢量都被锁定于 y' 轴上。这种情况和通常的 NOE 是类似的。在通常的 NOE 中，二旋体系的两个宏观磁化矢量都沿着 $\boldsymbol{B}_0$，即 z' 轴的方向。由于两种核之间有偶极-偶极作用（dipole-dipole interaction），两个宏观磁化矢量（在平衡状态下也就是两个纵向磁化矢量）是彼此关联的。这两个纵向磁化矢量之间的“传递”、“交换”作用即是 NOE。现在我们回到自旋锁定的讨论，此时两个横向磁化矢量都沿着 y' 轴，两个横向磁化矢量之间也发生相互作用，因而构成在旋转坐标系中的 NOE，称为 ROE（rotating frame Overhauser effect）。由 ROE 产生的二维谱叫 ROESY，我们将在 4.7.3 中讨论。

4.1.6 等频混合

等频混合（isotropic mixing）是我们将要讨论的很重要的二维谱 HOHAHA（homonuclear Hartmann-Hahn spectroscopy，同核 Hartmann-Hahn 谱）或 TOCSY（total correlation spectroscopy，总相关谱）的基础。从分类的角度，它也属于“自旋锁定”这一类，但在等频混合实验中，所应用的 $\boldsymbol{B}_1$ 比通常的自旋锁定实验更强，所对应的二维谱也不同，因此我们把它单独列为一小节讨论。

在讨论等频混合之前，有必要先了解 Hartmann-Hahn 匹配（matching）和交叉极化（cross-polarization）

1. Hartmann-Hahn 匹配和交叉极化

在固体核磁共振实验中，为提高对 ^{13}C 核的检测灵敏度，Hartmann 和 Hahn 提出采用图 4.18 所述脉冲序列及式 (4-9)。

从图 4.18 知，在 ^{1}H 通道首先应用一个 $90^\circ_{x'}$ 脉冲，^{1}H 的磁化矢量从 z' 转到 y' 轴。随即在 y' 轴上加 $\boldsymbol{B}_1$，把 ^{1}H 的横向磁化矢量锁定在 y' 轴。在锁定的一刻，将 ^{13}C 核的通道接通，并按（4-9）式调节此通道的射频功率：

$$\gamma_H \boldsymbol{B}_{1H} = \gamma_C \boldsymbol{B}_{1C} \qquad (4\text{-}9)$$

式中：γ_H 和 γ_C 分别为 ^{1}H 和 ^{13}C 的磁旋比；

$\boldsymbol{B}_{1H}$ 和 $\boldsymbol{B}_{1C}$ 分别为 ^{1}H 通道和 ^{13}C 通道的射频功率。

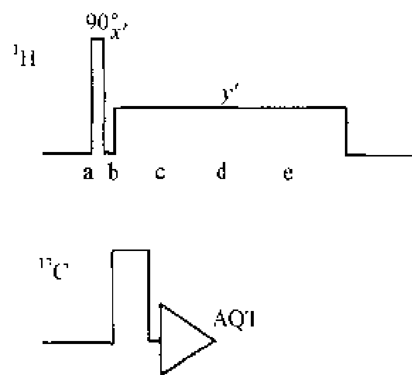


图 4.18 Hartmann-Hahn 匹配实验的脉冲序列

式（4-9）称为 Hartmann-Hahn 匹配条件。在此条件下，^{1}H 核和 ^{13}C 相互交换能量，称为它们之间有“接触”（contact）。由于 ^{1}H 的丰度高，磁旋比大，因此在这样条件下检测 ^{13}C 核，则得到增强的信号（如在两种核“接触”之后检测 ^{1}H 核，则 ^{1}H 核的信号相对减弱）。两种核的能量传递过程则是交叉极化。

2. 同核体系的交叉极化

上面我们介绍了在 Hartmann-Hahn 匹配条件下，异核之间发生了交叉极化。对于^{1}H 和^{13}C 的异核体系，我们应用了两个射频：$\boldsymbol{B}_{1H}$和 $\boldsymbol{B}_{1C}$。由于 γ_H 和 γ_C 相差很大（前者为后者的四倍），两种核的共振频率相差很远。$\boldsymbol{B}_{1C}$对^{1}H 核没有影响，$\boldsymbol{B}_{1H}$对^{13}C 核也没有影响。

D.G.Davis 和 Ad. Bax 首先明确指出同核体系也可以通过 Hartmann-Hahn 匹配而进行交叉极化[1,2]，现为同核体系，仅有 $\boldsymbol{B}_{1H}$。不同官能团的氢核具有不同的化学位移，或说它们的横向磁化矢量在旋转坐标系中有不同的旋转频率 $\nu_i-\nu_0$。此处 ν_i 为不同官能团的氢核的共振频率，ν_0 为旋转坐标系相对实验室坐标系的旋转频率，亦即所用射频频率。$\nu_i-\nu_0$ 又叫做偏置（offset）。

由于现在是同核体系，仅有一个 $\boldsymbol{B}_1$。不同官能团的核有不同的偏置，上述（4-9）式频率相等的条件就难实现。当然，如果不能完全达到 Hartmann-Hahn 匹配条件，同核之间的交叉极化传递受影响，反之，越接近于 Hartmann-Hahn 条件，交叉极化传递越好。

今有两种^{1}H 核：A 和 X。二者的偏置频率分别为 Δ_A 和 Δ_X。即 $\Delta_A=\nu_A-\nu_0$，$\Delta_X=\nu_X-\nu_0$。当 $\nu_0 \gg \Delta_A$（此处是从式（1-11）的角度，即射频强度的角度来考虑的），A 核的有效射频场强 ν_A 可表示为[1]：

$$\nu_A=\nu_0+\Delta_A^2/2\nu_0 \tag{4-10}$$

同理有：

$$\nu_X=\nu_0+\Delta_X^2/2\nu_0 \tag{4-11}$$

因此：

$$\nu_A-\nu_X=(\Delta_A^2-\Delta_X^2)/2\nu_0 \tag{4-12}$$

A 与 X 之间的耦合常数为 J_{AX}。当

$$\frac{|\Delta_A^2-\Delta_X^2|}{2\nu_0}<|J_{AX}| \tag{4-13}$$

满足时，A 和 X 之间能有效地传递磁化矢量。其物理意义为：当采用强的自旋锁定场时，化学位移的差别的影响已远远小于耦合作用的影响，AX 体系趋于 AA′体系，即形成一个强耦合体系。对一个大的耦合体系来讲，此耦合体系的各磁化矢量能通过各个耦合常数充分地相互影响。

由于化学位移的作用暂时被“移去”，因而在这样情况下的混合称之为“等频混合”。

由上述可知，为实现等频混合，自旋锁定场的强度比前述 ROE 要强得多。

3. 等频混合

虽然上面所介绍的同核体系通过 Hartmann-Hahn 匹配条件而进行交叉极化传递已经是“等频混合”的概念，但事实上，“isotropic mixing”是首先由 L. Braunschweiler 和 R.R.Ernst 明确提出的[3]。该文第一次提出 TOCSY（total correlation spectroscopy，总相关谱）这个术语，及其脉冲序列、原理和例子。在二维谱的时间轴图上，首先是发展期（evolution）。此时是弱耦合作用，化学位移和耦合常数这两者都起作用。此时可

以认为是单个自旋模式（single spin modes）。而在混合期。由于采用一定的脉冲序列，体系此时处于强耦合作用 化学位移的作用在这个时间间隔被消去。从量子力学表达式来看，Hamilton 算符仅剩下由耦合引起的 H_J（现在的分析和前面的讨论实际上是相对应的）。此时单个自旋模式已不复存在，而是“集体自旋模式”（collective spin modes），因为化学位移的作用已暂时移去，剩下的仅是强的耦合作用。如混合期足够长，可扩展到整个耦合体系。在这个时间间隔（混合期）就是等频混合。此后的检出期（detection）又是弱耦合作用，化学位移和耦合常数都起作用。

以上所讨论的同核 Hartmann-Hahn 匹配下交叉极化和等频混合，我们将在后面的 HOHAHA 和 TOCSY（4.8）中作进一步的讨论。

4.1.7 选择性布居数翻转

选择性布居数翻转（selective population inversion，SPI）和前面所讨论的有些不同。前面所讨论的（如“自旋回波”）是一个脉冲序列（单元），而 SPI 则是强调某一谱线的磁化矢量被翻转了的结果。虽则如此，它终是理解某些脉冲序列的原理的重要组成部分之一，因此列入 4.1 中讨论。

我们先以 $^{13}C^{1}H$ 体系（它是最典型的 AX 体系）为例，来说明什么是选择性布居数翻转。

既是 AX 体系，我们仍引出 AX 体系的能级图，图 4.19。

在图 4.19 中，如同以前的约定，第一个希腊字母表示 ^{13}C 核的自旋状态，第二个希腊字母则对应 ^{1}H 核。与以前所画 AX 体系能级图的差别则在于每个能级的横线的上方标注了各能级的布居数（即粒子数，population）。

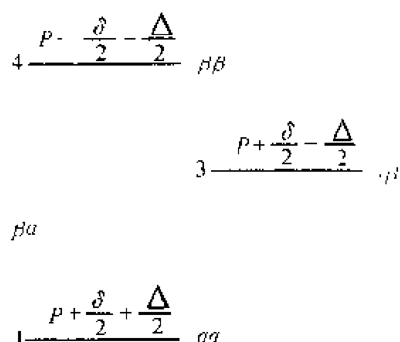


图 4.19 $^{13}C^{1}H$ 体系四个能级及其布居数

我们知道，能级布居数可以用玻尔兹曼分布来描述，即：

$$n_i/n_j \propto e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \qquad (4\text{-}14)$$

式中 n_i，n_j 分别为能级 i，j 的布居数，

k 为玻尔兹曼常数；

T 为绝对温度；

ΔE 为能级之间的能量差。对核磁共振实验，$\Delta E = h\nu$。

因 $\Delta E \ll kT$，故 $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ 可按级数展开而只取前两项。

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} &= 1-\frac{\Delta E}{kT}+\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^2-\frac{1}{3!}\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^3+\cdots\cdots \\ &\cong 1-\frac{\Delta E}{kT} \qquad (4\text{-}15) \\ &\cong 1-\frac{h\nu}{kT} \end{aligned}$$

从上式可知，涉及某种原子核跃迁的两能级布居数之差（也就涉及谱线强度）为 $h\nu/kT$。现把 $h\nu_H/kT$ 设为 Δ，$h\nu_C/kT$ 设为 δ，并设图 4.19 中四个能级的平均布居数为 p，则这四个能级在平衡状态下的布居数将分别为

$$p_1 = p + \delta/2 + \Delta/2$$
$$p_2 = p - \delta/2 + \Delta/2$$
$$p_3 = p + \delta/2 - \Delta/2$$
$$p_4 = p - \delta/2 - \Delta/2$$

以上则是图 4.19 中四个能级横线上所标注的布居数。

上述表示可进一步简化。

$\therefore$ $\gamma_H = 4\gamma_C$，所以 $\nu_H = 4\nu_C$，因而 $\Delta = 4\delta$，故有

$$p_1 = p + 5\delta/2$$
$$p_2 = p + 3\delta/2$$
$$p_3 = p - 3\delta/2$$
$$p_4 = p - 5\delta/2$$

由于谱线的强度决定于相应的两能级布居数之差，p 在相减时被消掉。另外，为使表达更简单，我们设 $\delta = 2$，因而我们得到图 4.20

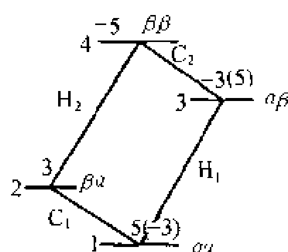


图 4.20 ${}^{13}C{}^{1}H$ 体系四个能级粒子布居数（以数字表示）和跃迁

我们再明确一下，图 4.20 中所标注的数字是四个能级的相对布居数之差。从该图可知：${}^{13}C$ 的两条谱线（$\alpha\alpha \leftrightarrow \beta\alpha$，$\alpha\beta \leftrightarrow \beta\beta$）强度之比为 1∶1，${}^{1}H$ 的两条谱线（$\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta$，$\beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta$）强度之比为 4∶4（本小节均把 ${}^{13}C$ 核的正常跃迁强度定为 1）。

下面我们讨论选择性布居数翻转。所谓"选择性"是指我们应用一个选择性的脉冲，此脉冲针对某一跃迁，现在是针对 $\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta$ 的 ${}^{1}H$ 的跃迁，使其磁化矢量转动 180°。以前我们讨论的脉冲都是非选择性脉冲，它们对某一种同位素所有原子核都起作用（如对全部 ${}^{1}H$ 核或全部 ${}^{13}C$ 核）。现在的选择性脉冲则仅对某种核的某一跃迁起作用，对这种核的其它跃迁则不起作用。从实验的角度来讲，这是可以实现的。因从傅里叶变换的理论可知，脉冲所激发的频谱宽度正比于 $1/t_p$，t_p 为脉冲的宽度，因此若调节脉冲的宽度足够长，脉冲激发的频谱可能很窄。后面（4.1.9）将讨论的整型脉冲，更易于选择性激发。从后面的讨论（4.2.2）可知，如果我们使用非选择性的脉冲组成的一个序列，也可以代替这个选择性脉冲。

现在我们针对 1，3 能级应用了一个选择性的 180°脉冲。从磁化矢量来看，是把该谱线相应的磁化矢量从 z' 轴翻转到 $-z'$ 轴。这里我们再强调一次：每一个跃迁都对应一个磁化矢量，选择性 180°脉冲仅翻转某一个磁化矢量。从能级图来看，则是颠倒了相应的两个能级的布居数。我们把应用选择性的 180°脉冲之后 1，3 能级的布居数写在括号之内。其余两能级，不受该脉冲的作用。因此布居数仍保持不变。

我们对比平衡状态和应用一个选择性的 180° 脉冲，有：

平衡状态：　　$p_1 - p_2 = (p + 5\delta/2) - (p + 3\delta/2) = \delta = 2$

$$p_3 - p_4 = (p - 3\delta/2) - (p - 5\delta/2) = \delta = 2$$

应用选择性 180°脉冲之后，

$$p_1 - p_2 = (p - 3\delta/2) - (p + 3\delta/2) = -3\delta = -6$$

$$p_3 - p_4 = (p + 5\delta/2) - (p - 5\delta/2) = 5\delta = 10$$

按前述约定：^{13}C 核的正常跃迁强度定为 1，然而在应用一个选择性的 180°脉冲之后，两个跃迁强度分别为 −3，5，从绝对值来看，有了很大的增强。这种现象称为极化转移（polarization transfer）。其物理意义为：磁旋比 γ 小的同位素（如^{13}C），它的核磁能级差小，平衡状态时由玻尔兹曼定律所描述的能级布居数之差小，核磁谱线强度就低；对与前述同位素的核相耦合的 γ 值较大的同位素（如^{1}H）的核施加针对某一跃迁谱线的选择性 180°脉冲之后，后一同位素在玻尔兹曼分布中的有利情况（能级布居数之差较大）转给了 γ 小的同位素的核，后者的信号因而被增强。

由于选择性 180°脉冲作用于氢核（也就是辐照了氢核），^{13}C 核的谱线强度增大，这也属于交叉极化。

总之，对$^{13}C^{1}H$ 体系而言，碳谱线的强度从 1∶1增强为$[1-\gamma(^{1}H)/\gamma(^{13}C)]:[1+\gamma(^{1}H)/\gamma(^{13}C)]$。若减去初始极化（即平衡状态时已有的布居数之差），谱线强度比为 $-[\gamma(^{1}H)/\gamma(^{13}C)]:[\gamma(^{1}H)/\gamma(^{13}C)]$。可以预料，$\gamma$ 值越小的同位素，通过极化转移而得到的信号增强越显著。

下面我们简要地讨论 AX_2 和 AX_3 体系。对于 AX_2 体系，我们以$^{13}CH_2$ 为例，相应于^{13}CH 体系的图 4.20，我们现有图 4.21，图中 1 至 8 为能级编号。

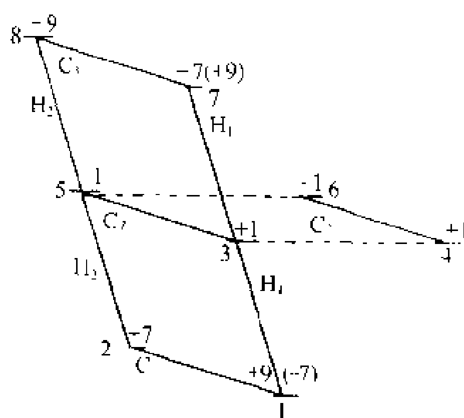


图 4.21　$^{13}CH_2$ 体系能级粒子布居数（以数字表示）和跃迁

从图 4.21 可知，在平衡状态下，^{13}C 的跃迁有如下的谱线强度：

$$C_1 = p_1 - p_2 = 9 - 7 = 2$$

$$C_2 = (p_3 - p_5) + (p_4 - p_6) = 1 - (-1) + 1 - (-1) = 4$$

$$C_3 = p_7 - p_8 = -7 - (-9) = 2$$

仍按前述约定，把 C_1 强度定为 1，^{13}C 核三条谱线强度分别为 1，2，1。

现对 H_1 跃迁施加一个选择性的 180°脉冲，1，7 两能级的布居数翻转，写于括号之内，在此条件下，有如下的谱线强度：

$$C_1 = p_1 - p_2 = (-7) - 7 = -14$$

C_2 不变，仍为 4

$$C_3 = p_7 - p_8 = 9 - (-9) = 18$$

即此时^{13}C 三条谱线的强度分别为 −7，2，9，扣除初始极化（1，2，1）之后为 −8，0，+8。

对于 AX_3 体系，以$^{13}CH_3$ 体系为例，相应地，我们有图 4.22。图中 1 至 12 为能级编号。

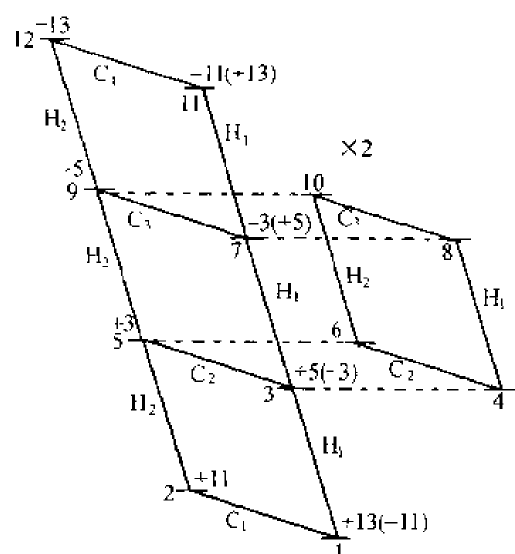


图 4.22 $^{13}CH_3$ 体系能级粒子布居数（以数字表示）和跃迁

从图 4.22 可知，在平衡状态下，有如下的谱线强度：

$$C_1 = p_1 - p_2 = 13 - 11 = 2$$

$$C_2 = p_3 - p_5 + 2\ (p_4 - p_6)\ = 5 - 3 + 2\ (5 - 3)\ = 6$$

$$C_3 = p_7 - p_9 + 2\ (p_8 - p_{10})\ = -3 - (-5)\ + 2\ [-3 - (-5)]\ = 6$$

$$C_4 = p_{11} - p_{12} = -11 - (-13)\ = 2$$

仍按以前约定，^{13}C 核四条谱线强度分别为 1，3，3，1。

现对 H_1 跃迁施加一个选择性的 180°脉冲，相应的三对能级布居数翻转，写于括号之内，在此条件下，有如下的谱线强度：

$$C_1 = p_1 - p_2 = -11 - 11 = -22$$

$$C_2 = p_3 - p_5 + 2\ (p_4 - p_6)\ = (-3)\ - 3 + 2\ [(-3)\ - 3]\ = -18$$

$$C_3 = p_7 - p_9 + 2\ (p_8 - p_{10})\ = 5 - (-5)\ + 2\ [5 - (-5)]\ = 30$$

$$C_4 = p_{11} - p_{12} = 13 - (-13)\ = 26$$

即此时^{13}C 四条谱线强度分别为：−11，−9，+15，+13，扣除初始极化（1，3，3，1）之后为−12，−12，+12，+12。

上述^{13}CH，$^{13}CH_2$，$^{13}CH_3$ 体系 SPI 的结果，首先在 INEPT（4.2.2）中就会被应用。

4.1.8 脉冲场梯度

近年来，脉冲场梯度（pulsed-field gradient，PFG）技术在二维及多维核磁共振中有着广泛的应用，因此有必要了解什么是脉冲场梯度？它可以起什么作用？

脉冲场梯度技术是（对样品）在一个时间间隔 τ 内沿坐标轴方向施加一个梯度场。我们以应用最早也是最有效的在 z 轴方向施加梯度场为例。图 4.23 是其说明。

样品管置于磁体中，沿 z 轴方向。若不计磁场的微弱不均匀性，沿 z 轴的不同位

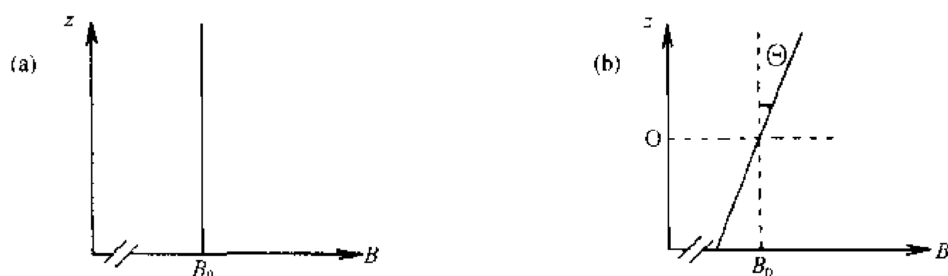


图 4.23 (a) 沿 z 轴方向原有均匀磁场 B_0

(b) 沿 z 轴方向加梯度场

置（即样品管中的不同高度）磁感强度均为 B_0，如（a）所示。现沿 z 轴施加一个梯度场 $B'(z)$：

$$B'(z)=g(z)z \tag{4-16}$$

式中 $g(z)$ 为沿 z 轴梯度场的强度；

　　z 为高度（以 O 点为准，其上为正，其下为负）。

在这样情况下，对所处高度为 z 的样品作用的总磁感强度为

$$B_0+B'(z)=B_0+g(z)z \tag{4-17}$$

如（b）所示。

为简化讨论，我们仅讨论单一的磁化矢量。在施加梯度场之前，不同高度的体积元内，磁化矢量均有相同的进动频率

$$\omega=\gamma B_0/2\pi \tag{4-18}$$

在施加梯度场之后，由于高度不同的地方 $B'(z)$ 有所不同。因此只在 O 点高度，磁化矢量仍以相同的角速度进动。在 O 点之上，磁化矢量较施加梯度场之前进动加快；在 O 点之下，磁化矢量进动变慢，因其进动频率变为：

$$\omega=\frac{\gamma}{2\pi}\times[B_0+g(z)z] \tag{4-19}$$

由这个公式可知，在加一个梯度场之后，对于不同高度的磁化矢量实际上作了一个“标记”。

从上面的讨论，我们就易于了解梯度场的散焦或去相（dephase）的作用。图 4.24 是其说明。

现我们仍讨论单一的磁化矢量。在平衡状态时，磁化矢量沿着 z 轴方向，如（a）所示。施加一个 90°_x 脉冲，磁化矢量转到 y' 轴方向（b）。此时，紧接着加一个梯度场脉冲，由于 c 点与 b 点很近，因而在 c 点，不同高度的体积内，该磁化矢量仍沿着 y' 轴方向。

设以过 O 点的水平面为中心，每隔单位高度等距离地截取五个水平面，从上往下为 A、B、O、C 和 D。假设过 O 点的体积元内磁化矢量旋转角速度与旋转坐标系的旋转角速度相等，因而在 A，B 高度的磁化矢量有附加的顺时针方向的转动；C，D 高度的磁化矢量则沿反时针方向转动（d）。在梯度场脉冲的终点 e，A、B、O、C、D 处的磁化矢量分散得更开，它相对于 y' 轴所转动的弧度分别为 $2g\tau$，$g\tau$，0，$-g\tau$，$2g\tau$。

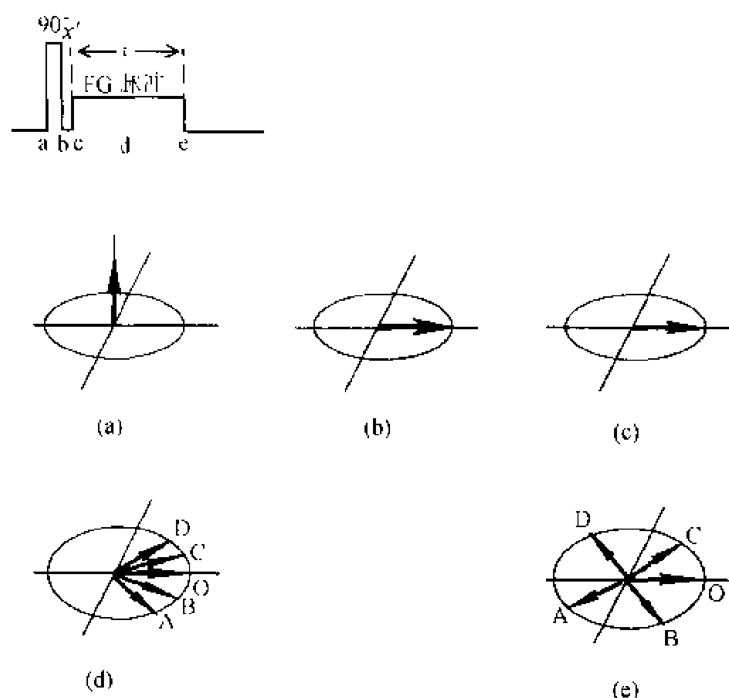


图 4.24　梯度场脉冲的去相作用

当 τ 超过一定时间之后，这些矢量之和为零，即达到了完全的去相。

如果在 e 点之后，立即再加一个反向的梯度场脉冲，即梯度方向与前者相反，但强度的绝对值相同，作用时间相同。在这样情况下，各高度的磁化矢量将进行逆向的旋转，在第二个梯度场脉冲的终点，各高度的磁化矢量将重新会聚于 y' 轴，我们称之为相复原（rephase）或重聚焦（refocus）。

场梯度的单位为 $T.m^{-1}$（T：Tesla），由于此单位太大，故一般使用 $G.cm^{-1}$，（1 Tesla = 10000Gauss）。现用的强度为 1—35 $G.cm^{-1}$。τ（梯度场持续时间）为 100μs 到 20ms。由于如果梯度场要“直上”及“直下”的变化，硬件实现有困难，因而常可见到一半正弦曲线的波形。不论是何种波形，梯度场的总作用强度 G 应为：

$$G = \int_0^\tau g(t)\mathrm{d}t \tag{4-20}$$

除了可沿 z 轴方向加梯度场之外，也可沿 x 轴或 y 轴加梯度场。由于样品管 z 方向尺寸大，径向尺寸小，因而沿 x 轴或 y 轴加梯度场的强度应该更大。无论是在 x 轴上加还是在 y 轴上加梯度场，样品管都应该是静止、不旋转的。与 z 轴方向加梯度场类似，中心处不改变磁感强度，即维持 B_0 不变，其余处附加的 B' 有：

$$B'(x) = g(x)x$$
$$B'(y) = g(y)y$$

$g(x)$，$g(y)$ 分别为沿 x 轴、y 轴所加梯度场的强度。

因此，沿 x，y 轴加梯度场都是改变 B_0，都是对横向磁化矢量进行“地域性”的标记。

下面我们讨论脉冲场梯度技术的应用。

第一个作用，也是容易理解的，就是抑制溶剂峰。从前面的去相和重聚焦很容易理解这点。大分子扩散慢，故在短时间内，即在第二个梯度场脉冲（或在复杂的脉冲序列中的最后一个梯度场脉冲）的末了，仍保持在同一体积元中，由第一个梯度场引起的去相到此时重聚焦，有核磁共振信号。水分子扩散快，在空间移动大，因而它的横向磁化矢量不能重聚焦，因此它的信号被抑制。我们要强调的是重聚焦只能发生在同一体积元中。

虽然前述的去相和重聚焦是针对紧相连的两个（方向相反的）场梯度脉冲讨论的，而实际应用时，两个场梯度脉冲之间有脉冲序列中的脉冲（如 90°，180°），但是，经周到的设计，在相同的体积元中样品分子的横向磁化矢量能发生散相、重聚焦；水分子则扩散快，不能保持在同一体积元，因此水峰会被去掉。

脉冲场梯度技术的第二个作用则是从脉冲序列的结果中选择出所需要的信号，这是它的主要功能，也是目前在二维及多维核磁共振中广为应用的主要原因。在没有采用脉冲场梯度技术之前，这个任务是由相循环（phase cycling）完成的。

在这里，我们介绍相循环的概念。在进行二维核磁共振实验时，对每一个 t_1，不是进行一次采样，而是进行多次采样，至少 4 次。这时 t_1 是保持不变的，但按一定规则改变脉冲的相位，或再相应地改变接收器的相位，这即是相循环。

相循环的作用可归纳为下面三方面。①去除脉冲序列中脉冲度数不准确而产生的假峰。② 选择所需要的核磁共振信号。③提高信噪比。

当脉冲度数不准确（如 90°脉冲不是正好 90°）时，会产生附加的假峰，使用相循环，实际上是利用差谱，把这样的信号“差”掉了。

相循环的最重要作用是选择所需要的核磁共振信号。以 COSY（参阅 4.6.1）为例，它由两个 90°脉冲组成。设样品的浓度足够高，一次采样即可达到必要的信噪比。若我们不采用相循环，即每个 t_1 只进行一次采样，最后我们得到的谱图是复杂的：既有对角线从左下到右上的 COSY，也有对角线从左上到右下的 COSY，还有别的信号。只有采用相循环，即在每一个 t_1，都按一定规则进行若干次采样，最后我们才能得到某种 COSY。

INADEQUATE（4.9.1）中关于相循环的叙述，可进一步加深对这个概念的理解。

我们再以二维多量子谱为例。经过脉冲序列的作用，会产生多量子相干性（coherence，它以后转换为核磁共振检测的信号）。对射频相位改变的敏感性，n-量子相干性是单量子相干性的 n 倍。亦即当我们改变激发脉冲的相位（如从 x'到 $-y'$，$-x'$，y'）时，n-量子相干性转动速度是单量子相干性的 n 倍。据此，我们改变接收器的相位、按其相应的速度旋转，我们就甩掉了单量子相干性。

以上两方面，是为完成二维核磁共振实验所必经的。即使是一次采样即已达到必要的信噪比，我们也需采用相循环。

在采用相循环时，对应一个 t_1 值，有多次采样（一般为 4 的整数倍），自然就提高了信噪比。

为简化起见，本书在后面的脉冲序列中，一般未再叙述相循环，而实际操作时相循环是不可少的

如果是多维核磁共振，时间变量及脉冲序列较二维核磁共振更多、更长，相循环就更费机时。

现在我们回到用脉冲场梯度技术来选择所需要的核磁共振信号。仍以二维多量子谱为例。在梯度场的作用下，不同级数（order，即 n）的相干性的去相速度是不同的，因此可以用其后的梯度场，将选定的磁化矢量重聚焦，从而得到所需的信号。因而，若是信噪比允许，对于一个 t_1，只需一次采样，这就能节省大量的机时，对于多维核磁共振实验则更加有利

由于脉冲场梯度选择好了所需的核磁共振信号，二维谱中的 t_1 噪声（平行于 F_1 轴的噪声）也会减弱。

脉冲场梯度技术的第三个应用是与选择性激发相配合，请参阅4.1.9。

4.1.9 整形脉冲

整形脉冲（shaped pulse）是指脉冲波形有别于方波（square）的脉冲，常见的有高斯（Gaussian）型、半高斯（half Gaussian）型等。

从第一章我们知道，核磁共振最初是以连续波谱仪实现的，即逐渐改变 B_0 或 ω，使不同 δ 的核依次满足共振条件而激发。以这样的方式作图慢，实验可变换的方式也少。当采用高功率的方波脉冲，它激发具有不同 δ 值的所有原子核，大大缩短了实验时间，易于获得高信噪比的谱图，脉冲序列的应用则是千姿百态，因而可称为自旋工程。

当采用高功率的方波时（这是一维或多维核磁共振实验的常规用法），是非选择性激发。如对氢核施加一个 $90°_x$ 脉冲，则样品中所有的氢核的磁化矢量都绕着 x' 轴旋转 90°。在有些特殊的情况下，虽然是脉冲-傅里叶变换核磁共振实验，但我们仍希望只激发某一条谱线（或说只作用于某条谱线所对应的磁化矢量），这就是说需进行选择性的激发。整形脉冲的主要用途就是进行选择性激发。这里我们就此进行讨论。

从傅里叶变换的原理考虑，整形脉冲和方波有着不同的时域信号，经傅里叶变换就有不同的频域图，即激发的频谱宽度不一样。当选用一定形状的整形脉冲，并选定这种整形脉冲的宽度，就可大致决定所激发频谱的宽度。由发射线圈的功率的选择（经由其衰减值控制），则可得到选定的磁化矢量转动的不同度数。偏置（offset）则用来对准所选谱线的位置。上述诸条件的结合，我们则可针对某条谱线（或包含它的一较窄谱带），使其对应的磁化矢量转动某一固定角度。

实际情况是比较复杂的。即或是高斯型整形脉冲，当功率变化，磁化矢量转动的角度不同，但激发的频谱宽度也有一定的变化，再如E-BURP脉冲，它完全是非线性变化的，它仅能完成90°的倾倒。

下面我们讨论选择性激发的用途，它主要用于减少多维核磁共振的“维”（dimension）数，如2D变1D；3D变2D，我们仅以二维谱变一维谱为例。

我们这里所说的一维谱，不是常规测试的一维谱，而是二维核磁共振简化出来的一维谱，在作二维核磁共振谱时，可以作截面而得到通过某一选定频率的一维谱，但此时数字分辨率低，因为在二维核磁共振实验中，对于某一维，数据点是少的，远少于通常的一维谱数据点。

现以 COSY 为例（参阅 4.6.1）。COSY 由两个 90°（非选择性）脉冲组成，得到样品中所有的氢的^3J耦合关系。如果将第一个 90°脉冲，改为选择性的 90°脉冲，并由偏置对准所选择的谱线，则得到由 COSY 简化出的一维谱。由于我们仅选定某一峰组，因而只有与之有^3J耦合的峰组出峰，由于数字分辨好，因而可以较准确地读取耦合常数。TOCSY（参阅 4.8.3）与之类似：我们得到与所选定氢在同一耦合体系的所有氢的峰组，具有良好的数字分辨。

这里我们再举 GOESY（gradient enhanced NOE spectroscopy，梯度增益的 NOE 谱）[4]的例子。NOESY（参阅 4.7.1）是测定 NOE 的二维谱，有很重要的应用。由于下述原因，人们有可能不作 NOESY 而测定（一维的）NOE 差谱。① NOESY 的脉冲序列中有一个混合时间 τ_m，它的长短需选择得好，NOESY 才能有好的结果，而二维谱的实验时间比通常的一维谱要长得多。② 在研究样品分子的 NOE 时，注意力常集中在少数几个氢原子上，不见得需要找出所有氢原子之间的 NOE 关系。③NOE 差谱有较高的灵敏度。

如同其他差谱一样，NOE 差谱也会碰到差谱相减不理想的情况。对 NOE 差谱来说就是在没有 NOE 的谱图区域难以得到完好的基线，即本来没 NOE，但差谱显示弱的正峰或负峰，呈现似是而非的结果，这也就损失了检测 NOE 的灵敏限。以 NOESY 的脉冲序列为基础，采用选择性脉冲，结合脉冲－场梯度技术，就得到了 GOESY 谱，经选择性激发的磁化矢量，在一组场梯度脉冲的作用下，最后重聚焦（形成回波），产生相应的信号，而其余的磁化矢量则因去相，其相应的信号被很好地抑制掉。GOESY 相当于 NOE 的差谱，但极微弱的 NOE 增益（约 0.03%）就可以清楚地呈现出来。

当作二维核磁共振实验时，用选择性激发，则可以较快地得到所选定谱线的二维核磁共振信息。

整形脉冲除主要用于降低多维核磁共振实验的“维”数之外，尚可有其它用途，如抑制溶剂峰等。这在 LC-NMR 中很重要。

4.2 碳原子级数的确定

本节将讨论确定碳原子级数（碳原子上相连氢原子的数目）的方法，亦即碳谱线多重性的确定，这对于鉴定有机物结构具有十分重要的意义。

4.2.1 *J* 调制法或 APT 法

这个方法是同时由两个研究小组发展起来的。J.Y.LALLEMAND 等发展的此法称为 *J* 调制（*J*-modulation）法[5]。Patt 等称此法为 APT 法[6]（attached proton test）。

这个方法的脉冲序列最简单，但方法是很有效的，且季碳可出峰。关于几种确定碳原子级数方法的比较，将在本节末讨论。

最简单的脉冲序列如图 4.25 所示。

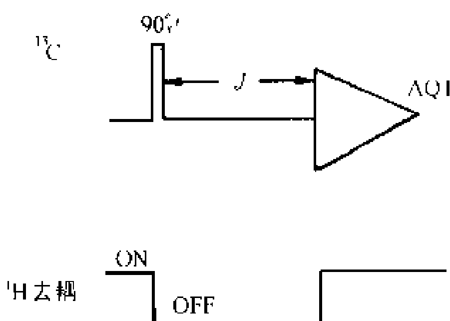


图 4.25 APT 法最简单的脉冲序列

在此脉冲序列作用下，不同的碳原子的宏观磁化矢量的运动如图 4.26 所示

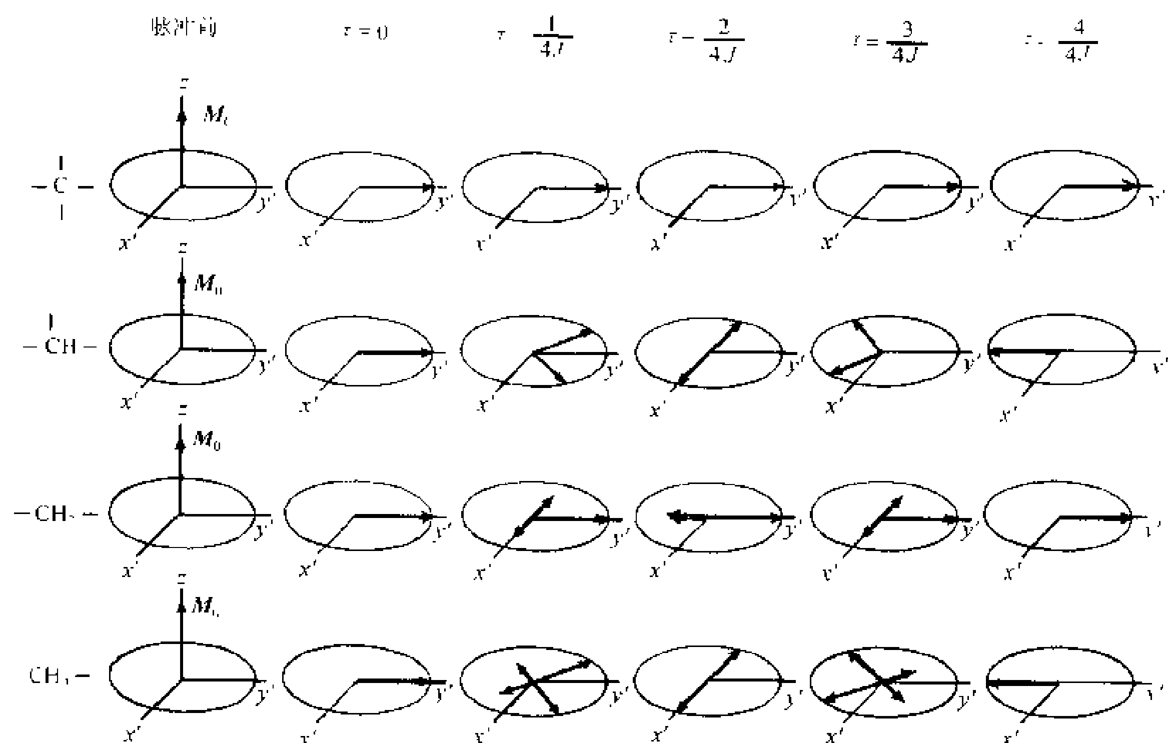


图 4.26　APT 法原理

我们现对不同种类的碳原子逐次讨论。为简化讨论，设旋转坐标系旋转角速度为 $2\pi\nu_c$（ν_c 为所讨论碳原子的化学位移）。

季碳 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ 　90°脉冲使其宏观磁化矢量 $\boldsymbol{M}_0$ 由 z 轴转到 y' 轴，成为横向磁化矢量。季碳不连氢原子，其碳谱谱线不被氢耦合分裂。在所设定条件下，其横向磁化矢量始终沿 y' 轴方向，即任何时刻对其检测都得一个正信号。

叔碳 $\underset{|}{C}H$ 　90°脉冲使其磁化矢量 $\boldsymbol{M}_0$ 由 z 轴转到 y' 轴，成为横向磁化矢量。需注意 CH 的碳谱谱线是被氢耦合分裂为双重峰的，因此在 90°脉冲之后，停止对 ^{1}H 的去耦，该碳原子的横向磁化矢量分为两枝：一个横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的角速度为 $2\pi \cdot J/2 = \pi J$，在 τ 分别等于 $\frac{1}{4J}$、$\frac{2}{4J}$、$\frac{3}{4J}$、$\frac{1}{J}$ 时，它相对于 y' 轴转动的角度为 $\pi/4$、$\pi/2$、$3\pi/4$、π；另一个横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的角速度为 $2\pi\ (-J/2) = -\pi J$，即以反向（反时针方向）相对旋转坐标系转动。在 τ 分别等于 $\frac{1}{4J}$、$\frac{2}{4J}$、$\frac{3}{4J}$、$\frac{1}{J}$ 时，它相对 y' 轴转动的角度为 $-\pi/4$、$-\pi/2$、$-3\pi/4$、$-\pi$。在开始取样时，对氢去耦。前已叙述，从开始去耦的瞬间开始，耦合分裂谱线对应的横向磁化矢量相对固定，它们按矢量加和原则合成的矢量，产生去耦情况下的信号。对 CH 系统，在 $\tau =$

$1/J$ 时对^1H去耦，此时两矢量恰好都在 $-y'$ 轴上，因此，在这时对^1H去耦得到一个绝对值最大的负信号。

仲碳—CH_2　90°脉冲使其磁化矢量从 z 轴转到 y' 轴。停止对^1H去耦，该横向磁化矢量分为三个横向磁化矢量（因 CH_2 有三条碳谱线：ν_c+J、ν_c、ν_c-J）在前面所设条件下，对应 ν_c 的横向磁化矢量将一直沿 y' 轴方向。ν_c+J 对应的横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上将正向旋转，但它转动的角速度较 CH 中 $\nu_c+J/2$ 的磁化矢量快一倍。到 $\tau=1/J$ 时，它已在 $x'y'$ 平面上转动了 2π 弧度，即回到 y' 轴方向。对应 ν_c-J 的横向磁化矢量则以绝对值相同，但方向相反的角速度在 $x'y'$ 平面上旋转，在 $\tau=1/J$ 时，它已在 $x'y'$ 平面上反向转动了 2π 弧度，也回到了 y' 轴方向。因此，在 $\tau=1/J$ 时，三个磁化矢量都沿 y' 轴方向，此时对^1H去耦，产生一个绝对值最大的正信号。

伯碳—CH_3　在前述详细讨论的基础上，CH_3 的讨论可从略。CH_3 的碳谱在氢的耦合下分裂为四重峰，内侧二峰频率为 $\nu_c \pm J/2$，其对应的横向磁化矢量的运动和 CH 的相同，外侧二峰的频率为 $\nu_c \pm 3J/2$，在 $x'y'$ 平面上，其对应的横向磁化矢量较内侧二峰旋转速度快两倍（角速度之比为 3:1）在 $\tau=1/J$ 时，四个横向磁化矢量都会聚于 $-y'$ 轴，这时对^1H去耦，得到一个绝对值最大的负信号。

上述四种系统产生的核磁信号的大小可用解析式表示：

C: 1

CH: $\cos(\pi J\tau)$

CH_2: $0.5+0.5\cos(2\pi J\tau)$，(前者对应三重峰中央谱线的磁化矢量，后者对应两侧峰的磁化矢量)

CH_3: $0.25\cos(3\pi J\tau)-0.75\cos(\pi J\tau)$，(前者对应$^{13}C$四重峰外侧二峰磁化矢量，后者对应内侧二峰的磁化矢量)。

由上面分析可知，按图 4.25 所示的脉冲序列，在 $\tau=1/J$ 时，C 和 CH_2 产生正信号；CH 和 CH_3 产生负信号，碳原子被明显地分成了两组。季碳和 CH_2 相互分辨问题不大，从两个途径均可行：1）在全去耦的碳谱中，季谱的峰较低；2）如果在 $\tau=\frac{1}{2J}$ 对^1H去耦对^{13}C采样，仅季碳有正信号，CH_2 信号为零；只有当 CH_2 的 J 值偏离较大的时候，这时 CH_2 有强度不大的信号。CH 和 CH_3 的相互分辨有困难，但大部分 CH_3 的 δ 值较小，而 CH 可能的最小 δ 值为 24.8ppm，因此，只有当 $\delta>24.8$ppm 的 CH_3（它与苯环、或与烯链、或与羰基、或与高分枝的季碳相连）才有可能和 CH 产生混淆。

需注意的是，应用此法时有 NOE，除季碳之外，谱线均增强。

从上面的分析可总结出此法的优点：

1）脉冲序列简单、易于准确实现。

2）季碳原子能显示出来

3）有 NOE，信号强度增加

从上面的分析也可知，采用此法的重要条件为几种碳原子的$^1J_{CH}$相差不能太大，图 4.26 是在几种碳原子的$^1J_{CH}$相同的前提下画的。

除图 4.25 所示的简单脉冲序列外，APT 法可采用下述脉冲序列：

采用图 4.27（a）的脉冲序列的优点为可对不同化学位移碳原子的磁化矢量进行化

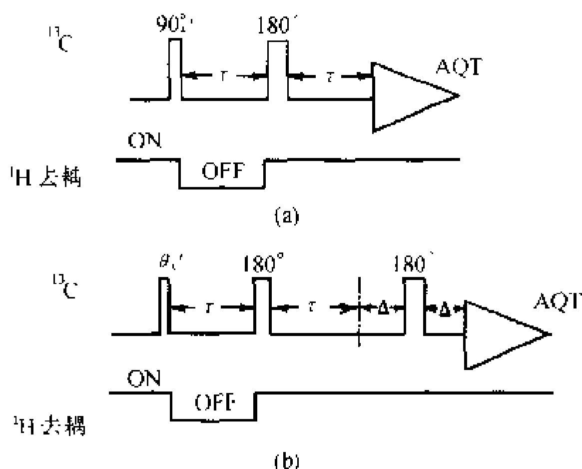


图 4.27　APT 法的脉冲序列

学位移的重聚焦。化学位移数值变化的范围远大于 J，旋转坐标系旋转角速度确立了之后，很多碳原子由于其 δ 值不相应于旋转坐标系的旋转速度，其磁化矢量在旋转坐标系的 $x'y'$ 平面上旋转很快，在对 ^{13}C 采样开始时，可能有较大的相位误差（影响信号的强弱、符号）。自旋回波的脉冲序列 90°—DE－180°—DE 的应用（现把 DE 标注为 τ）可使采样开始时（即第二个 τ 的终点），不同化学位移的碳原子的磁化矢量都会聚于 y' 轴。

当存在 T_1 较长的核时，它的纵向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{//}$ 经过 2DE（2τ）之后尚未恢复到 $\boldsymbol{M}_0$，为此，可以使用图 4.27（b）所示的脉冲序列，即第一个脉冲不是 90°而是仅使 $\boldsymbol{M}_0$ 倾斜某一较小的角度 θ。当 $\theta<90°$时，磁化矢量在 z 轴上有分量，它在 180°脉冲的作用下会被翻转到 $-z$ 轴方向。第二个 180°脉冲则可使它又翻转回来，Δ 的长短则根据 T_1 的长短来确定。$\boldsymbol{M}_{\perp}$ 的运动则完全类似于以前 $\theta=90°$的分析。

关于 APT 和偏共振去耦的对比，请参阅第九章图 9.14。

4.2.2　INEPT 法

INEPT（insensitive nuclei enhanced by polarization transfer）法可译为“不灵敏核的极化转移增强”。INEPT 法的脉冲序列如图 4.28 所示。

图 4.28 中 τ 的长短不是定值，当 τ 分别取 $\frac{1}{4J}$、$\frac{2}{4J}$、$\frac{3}{4J}$ 时，得到三种不同的谱图，后面将作进一步解释。

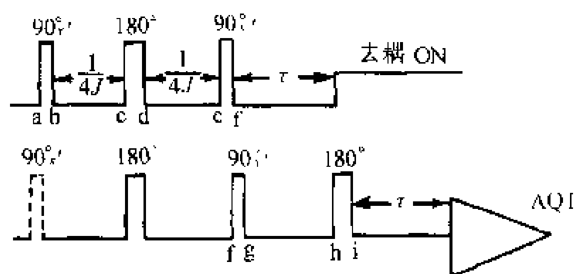


图 4.28　INEPT 法脉冲序列

现以 CH 体系为例，其 INEPT 法的原理如图 4.29 所示。在图 4.29 的上方表示 ^{1}H 的磁化矢量运动，为简化讨论，假定 $\omega_H-\omega=0$（ω 为旋转坐标系旋转的角速度），即 ^{1}H 的化学位移不导致氢的横向磁化矢量在旋转坐标系 x′y′平面上转动。

在时间坐标轴上 a 点，相应于 ^{1}H 的两个跃迁谱线的磁化矢量 $\boldsymbol{M}_{01}$、$\boldsymbol{M}_{02}$ 沿 z 轴方向，$\boldsymbol{M}_{01}+\boldsymbol{M}_{02}=\boldsymbol{M}_0$。在 $90°_{x'}$ 脉冲使它们转到 y' 轴之后，两个磁化矢量以相反方向转动。在经过 $\frac{1}{4J}$ 的时间，即 c 点时，它们构成 90°，在 c 点时刻，对 ^{1}H、^{13}C 同时施加 180°脉冲。到 d 点时，氢的两个磁化矢量都绕 x' 轴转动了 180°，但因同时 ^{13}C 磁化矢量也转

动了180°，因此^1H的两个磁化矢量交换速度（4.1.2），在旋转坐标系中的旋转方向变换。再经$\frac{1}{4J}$时间，到e点时，二磁化矢量构成180°。在此同时，^1H、^{13}C都将受到90°脉冲作用，我们设先对^1H施加$90^\circ_{y'}$脉冲（脉冲作用时间为微秒数量级，$\frac{1}{4J}$为毫秒数量级），在f点，^1H的二磁化矢量分别沿$+z$，$-z$轴方向。

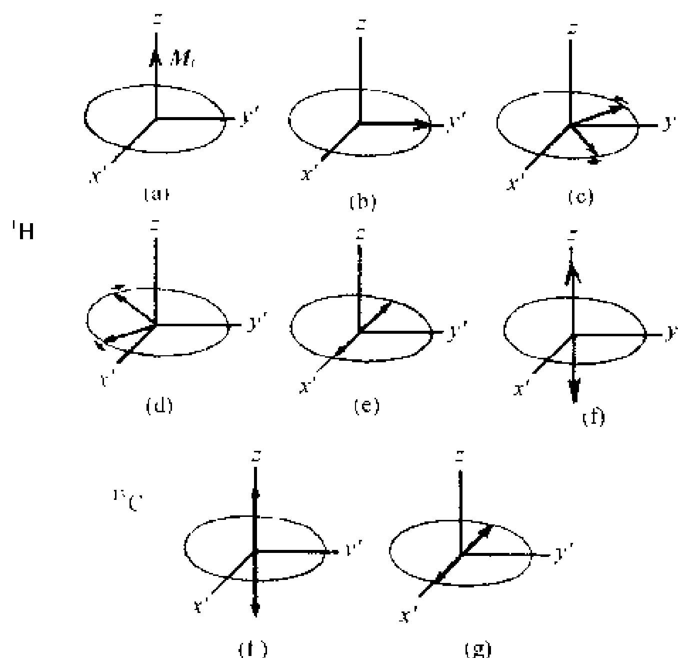


图4.29 INEPT法原理（一）

把f点的情况和a点作一对比。在a点时，反映^1H两个跃迁的两个磁化矢量都沿$+z$轴方向，在f点，它们构成180°，即其中一个磁化矢量转动了180°，转到了$-z$轴方向。该磁化矢量的反向表示^1H某一跃迁所对应的两个能级氢核自旋状态α、β相互交换，这导致两个能级布居数的翻转，这正是选择性布居数反转的情况。前面已讲过，SPI会引起极化转移，^1H的极化传给^{13}C核，使^{13}C的两个磁化矢量分别沿$+z$、$-z$轴方向，其强度分别为-3，$+5$（原来^{13}C两个磁化矢量都沿$+z$轴方向，其强度均为1）

从实验角度考虑，希望能去掉^{13}C初始极化的影响，以便使在f点时^{13}C的两个磁化矢量强度分别为-4、$+4$。为此，对^1H的第二个90°脉冲可以$90^\circ_{y'}$、$90^\circ_{-y'}$交替运用，两者信号的平均即可除去^{13}C原始极化的影响。也可在氢的第一个90°脉冲之前先使^{13}C饱和，为此，在^1H的90°脉冲之前先对^{13}C加一个90°脉冲（如图4.28中的虚线所示），该脉冲使^{13}C无纵向磁化矢量。

在除去了^{13}C原始极化影响的条件下，在$90^\circ_{y'}$脉冲结束时的g点，^{13}C的两个磁化矢量转到$x'y'$平面，这两个磁化矢量大小相等，方向相反。如果此时对^1H去耦，两个矢量的合矢量为零，对^{13}C采样则不会有信号，因此必须等待一段时间，使两个矢量靠拢（最好能重合），方能有信号产生。

上面以CH为例讨论了图4.28所示的脉冲序列从a点到g点的情形。CH_2和CH_3的情况是类似的。从氢的磁化矢量来看，CH_2、CH_3和CH是一样的，都是两个磁化矢量（受^{13}C耦合裂分，氢谱中都是两条谱线，二者相距J赫兹）。在a点这两个磁化矢量

均沿着 z 轴。到 f 点两个磁化矢量分别沿 z 轴和 $-z$ 轴。因此都有氢的选择性布居数翻转，从而发生极化转移（参阅 4.1.7）。CH_2、CH_3 和 CH 的差别，仅在于 ^{13}C 的磁化矢量在极化转移之后有差别。

下面继续讨论从 g 到 h（即 τ 时间间隔）横向磁化矢量的变化，在 4.2.1 的讨论（图 4.26）可作参考。但需注意下列两点：

1）SPI 再减去初始极化的影响所得的磁化矢量的大小和无 SPI 的磁化矢量有些不同。

对 CH_2 而言，原三重峰中间谱线对应的磁化矢量现在不复存在；

对 CH_3 而言，上述两种情况（有或无 SPI）都有四个磁化矢量，但现在（SPI）四个矢量长度（绝对值）相同（参阅 4.1.3）。

2）在 g 点，磁化矢量间的相互位置是不同的，在 APT 实验中，90°脉冲之后，各磁化矢量都沿一个方向（y' 轴方向），而现在 CH 的两个磁化矢量方向正好相反，CH_2 也是这样。CH_3 的四个磁化矢量则是两两方向相反的。

CH、CH_2、CH_3 的磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的情形如图 4.30 所示。

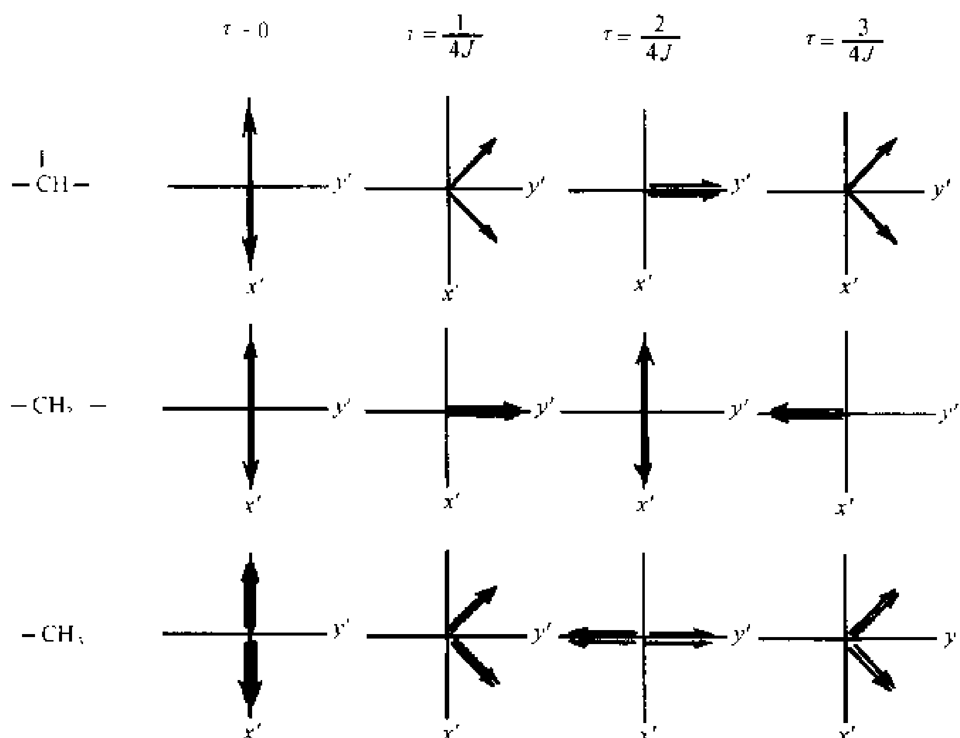


图 4.30 INEPT 法原理（二）

1）当取 $\tau=\frac{1}{4J}$ 时

CH 的两个磁化矢量相对各自转动了 45°，此时开始对 ^1H 去耦，两个磁化矢量构成一合矢量，它沿 y' 轴方向，长度为最大信号强度（两个矢量的绝对值之和）乘以 cos45°

CH_2 的两个磁化矢量相对各自转动了 90°，两个矢量重合，这时开始对 ^1H 去耦，此二矢量之和为最大值且沿 y' 轴方向，故得最大正信号。

CH_3 的情况与 CH 类似。

因此，当取 $\tau=\frac{1}{4J}$时，INEPT 同时得到 CH、CH_2、CH_3 的峰，三者都是向上的峰（正信号），但 CH_2 的信号为最大值，CH、CH_3 则为非最大值。

2）当取 $\tau=\frac{2}{4J}$时

CH 的两磁化矢量相对各自转动了 90°，在 y' 轴上会合，对 ^1H 去耦得此二矢量的合矢量，产生最大的正信号。

CH_2 的两磁化矢量相对各自转动 180°，仍回复到二矢量方向相反的状态，对 ^1H 去耦，两矢量的矢量和为零，无信号。

CH_3 的一对磁化矢量相对各自转动 90°，会合于 y' 轴，但另一对磁化矢量相对各自转动 270°，会合于 $-y'$ 轴，对 ^1H 去耦，四矢量的矢量和为零，无信号。

因此，当取 $\tau=\frac{2}{4J}$时，仅得 CH 的最大正信号。

3）当取 $\tau=\frac{3}{4J}$时

读者可仿照上述方法讨论，此时 CH_2 得最大负信号，CH、CH_3 得非最大值的正信号。

图 4.28 中从 h 到 i 之间的 180°脉冲及前后相等的 τ 时间间隔，是为使化学位移重聚焦。

无论取何 τ 值，季碳均无峰，因为在对 ^1H 的 $90°_{y'}$ 和 $90°_{-y'}$ 相间的两个脉冲序列作用下，其信号相互抵销了（若采用预先饱和的方法，亦无信号）。

取 $\tau=\frac{2}{4J}$ 可确定 CH。取 $\tau=\frac{3}{4J}$，CH、CH_3 出正峰，扣去 CH，就可以辨别 CH_3 了。CH_2 因出负峰，从而也易辨别。再与全去耦谱对比，则可确定季碳原子。

所以，INEPT 法可清楚地鉴别各种碳原子；但在 INEPT 法中信号的增强和 APT 法相比并无明显优越性，因用 INEPT 法时，信号往往不是最大值且 INEPT 法无 NOE 作用。

INEPT 脉冲序列并非仅用于碳原子级数的确定，它还可用于信号的增强及二维谱。明显地，因用 INEPT 法时信号的增强来自 SPI，与 γ_H/γ_X 值有关，因此，对 γ_X 小的同位素，INEPT 法对增强其信号强度十分有效。

INEPT 谱与 DEPT 谱相似，读者请见图 4.32。

4.2.3 DEPT 法

DEPT（distortionless enhancement by polarization transfer）直译是“不失真地极化转移增强”。此处不失真系指相位不失真。在运用此法时，对 J 及脉冲宽度的要求不如 INEPT 或 APT 严格。即使化合物中的 J 数值有一定的变化、实验中的脉冲宽度不够准确时，谱峰的强度仍然变化不大，因此 DEPT 法可得到较好的结果，并便于作差谱的处理。

DEPT 法的脉冲序列如图 4.31 所示。

用矢量模型可很好地解释 APT 法和 INEPT 法，但用矢量模型来解释 DEPT 法则有困难。主要是 ^1H 的磁化矢量偏转（非 90°）θ 角时，难以用矢量模型进行分析。$\theta=90°$时用

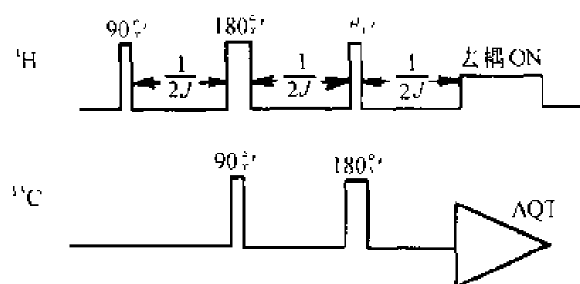


图 4.31　DEPT 法脉冲序列

矢量模型可分析 DEPT 法。

讨论 DEPT 法宜用量子力学密度矩阵的方法，请参阅附录 1。

DEPT 法的结果和 INEPT 法类似，用 DEPT 法得到下列三种谱图：

当 $\theta_1=45°$时，所得到的谱图类似于 INEPT 法 $\tau=\frac{1}{4J}$时所得到的谱图。

当 $\theta_2=90°$时，所得到的谱图类似于 INEPT 法 $\tau=\frac{2}{4J}$时所得到的谱图。

当 $\theta_3=135°$时，所得到的谱图类似于 INEPT 法 $\tau=\frac{3}{4J}$时所得到的谱图。

取 $\theta=90°$可得到只出 CH 峰的谱图。

用差谱方法可得到单纯的 CH_2 或 CH_3 的谱图。

$$\theta_{CH_2}=\theta_1-k_1\theta_3 \tag{4-21}$$

式中θ_{CH_2}为只出 CH_2 谱线的 DEPT 谱图；

θ_1 为 $\theta=45°$时的 DEPT 谱图；

θ_3 为 $\theta=135°$时的 DEPT 谱图；

k_1 为一由实验确定的系数。

也有：

$$\theta_{CH_3}=\theta_1+k_1\theta_3-k_2\theta_2 \tag{4-22}$$

式中θ_{CH_3}为只出 CH_3 谱线的 DEPT 谱图；

θ_2 为 $\theta=90°$时的 DEPT 谱图；

k_2 为一由实验确定的系数。

其他符号的意义同前。

和 INEPT 法类似，用 DEPT 法也得不到季碳的信号。

图 4.32 为化合物（C4-1）的 DEPT 谱。

下面，我们将三种方法作一一比较。

（1）J 调制法或 APT 法

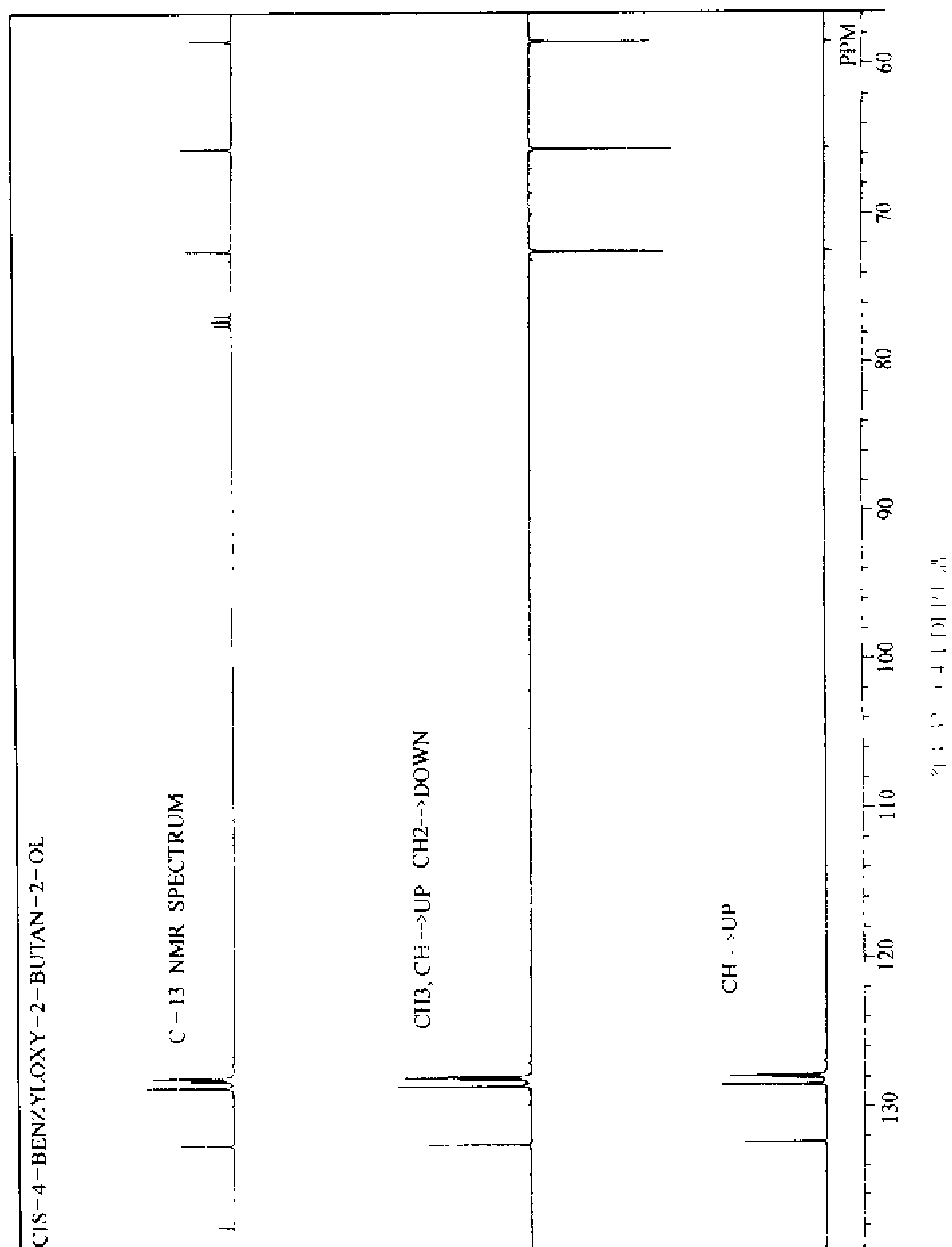
此法脉冲序列最简单，也产生季碳原子的信号，这两点是它的优点。其缺点是 CH 和 CH_3 的分辨有困难，^1J 数值的变化对此法也不利。

（2）INEPT 法

此法的脉冲序列较复杂，^1J 数值的变化对此法也不利。其优点为信号增强与 γ_H/γ_X 成正比，因此对于测定 γ 小的核是很适宜的。

（3）DEPT 法

此法的优点为 J 值在一定范围内的变化对结果影响不大，且具有极化转移增强。配合全去耦谱图可清楚地鉴别各种碳原子的级数，脉冲序列也不复杂，因而该方法被普


CIS-4-BENZYLOXY-2-BUTAN-2-OL
C-13 NMR SPECTRUM
CH3, CH-->UP CH2-->DOWN
CH-->UP
PPM
60
70
80
90
100
110
120
130

遍应用，一般情况最常采用此法。

虽然上述方法在80年代初期已发展成熟，以后脉冲序列的研究集中于二维或多维核磁共振实验，但仍有对碳原子级数测定的脉冲序列的研究。PENDANT（polarization enhancement during attached nucleus testing）[7,8]即是一个成功的例子。它的脉冲序列较DEPT复杂一些，但它出季碳原子的信号，也不容易产生信号的相扭曲。

4.3 二维核磁共振谱概述

二维核磁共振谱（two-dimensional NMR spectra）的出现和发展，是近代核磁共振波谱学的最重要里程碑。J.Jeener在1971年首次提出了二维核磁共振的概念，但并未引起足够的重视。Ernst教授的大量且卓有成效的研究，对推动二维核磁共振的发展起了重要的作用。再加上他对脉冲-傅里叶变换核磁共振的贡献，Ernst教授荣获了1991年诺贝尔化学奖。这进一步说明了二维核磁共振的重要性。

4.3.1 什么是二维核磁共振谱

自由感应衰减FID信号通过傅里叶变换，从时畴信号转换成频畴谱——谱线强度与频率的关系，这是一维谱，因为变量只有一个——频率。

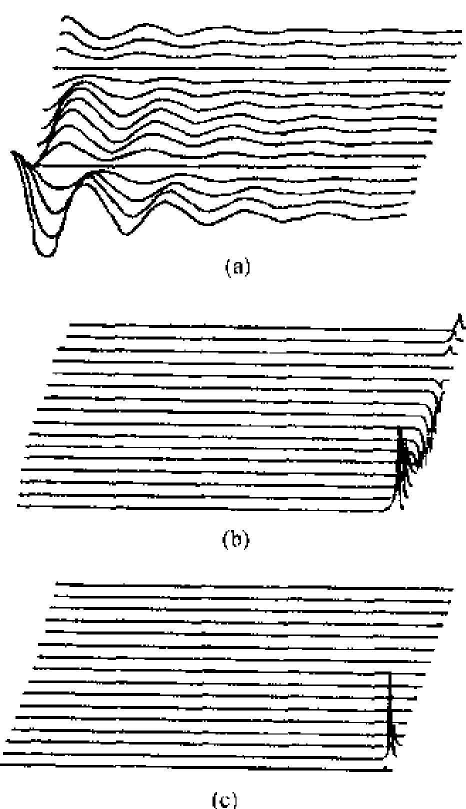


图4.33 $S(t_1, t_2)$ 经两次FT变成 $S(\omega_1, \omega_2)$

当变化一些实验条件，如浓度、温度、pH值等，人们可以得到一系列谱线，虽然所变化的参数可以说是“第二个变量”，但这样的谱线簇仍是一维谱，因为第二维变量的作用一目了然，毋需通过计算表明。与此类似，例转恢复法测定 T_1 的谱线簇亦属一维谱。

二维核磁共振谱是有两个时间变量，经两次傅里叶变换得到的两个独立的频率变量的谱图。一般把第二个时间变量 t_2 表示采样时间，第一个时间变量 t_1 则是与 t_2 无关的独立变量，是脉冲序列中的某一个变化的时间间隔，前面所讨论的自旋回波中的DE（或标注为 τ）就是一个例子，DE的长短是可变的，它与 t_2 无任何关系，它是一个独立变量。

二维谱的形成可用图4.33说明。

图4.33（a）从左到右为 t_2 增大的方向，曲线簇从下到上为 t_1 增大的方向。初始函数是 $S(t_1, t_2)$，它是 t_1、t_2 的函数；对 t_2 进行傅里叶变换（在此时暂将 t_1 作为非变量），结果如图4.33（b）所示。

如果在图4.33（b）的右端作一截面，从右端（t_1）的方向来看是一正弦曲线，进

行对 t_1 的傅里叶变换，最后得到 $S(\omega_1, \omega_2)$，如图4.33（c）所示。

可用数学式来表达上述过程：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-i\omega_1 t_1} \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 e^{-i\omega_2 t_2} S(t_1, t_2)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-i\omega_1 t_1} S(t_1, \omega_2)$$

$$= S(\omega_1, \omega_2) \tag{4-23}$$

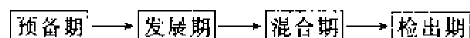
图4.33显示了一个二维谱的典型例子。倒转恢复测定 T_1 的方法中也有两个时间变量，但从函数关系式来看与二维谱不同：

$$S(t_1, t_2) = e^{-t_1/T_1} \cos\omega_2 t_2 \tag{4-24}$$

t_1 和 S 之间并无周期性变化的函数关系，因此所得结果不是二维谱。

4.3.2 二维核磁共振时间轴方块图

二维谱有多种方式，但其时间轴可归纳为下面方块图：



预备期：预备期在时间轴上通常是一个较长的时期，它使实验前体系能回复到平衡状态。

发展期（t_1）：在 t_1 开始时由一个脉冲或几个脉冲使体系激发，使之处于非平衡状态。发展期的时间 t_1 是变化的。

混合期（t_m）：在这个时期建立信号检出的条件。混合期有可能不存在，它不是必不可少的（视二维核磁共振谱的种类而定）。

检出期（t_2）：在检出期内以通常方式检出FID信号。

与 t_2 轴对应的 ω_2（或 ν_2）轴，是通常的频率轴，与 t_1 轴对应的 ω_1 是什么，则决定于在发展期是何种过程。

4.3.3 二维核磁共振谱的分类

二维核磁共振谱可分为下面三大类：

1）*J* 分辨谱（*J* resolved spectroscopy）

J 分辨谱亦称 *J* 谱，或称为 δ-*J* 谱，它把化学位移和自旋耦合的作用分辨开来。*J* 谱包括异核 *J* 谱及同核 *J* 谱。

2）化学位移相关谱（chemical shift correlation spectroscopy）

化学位移相关谱也称为 δ-δ 谱，是二维核磁共振谱的核心。它表明共振信号的相关性。有三种位移相关谱：同核耦合、异核耦合、NOE和化学交换。

3）多量子谱（multiple quantum spectroscopy）

通常所测定的核磁共振谱线为单量子跃迁（$\Delta m = \pm 1$）。发生多量子跃迁时 Δm 为大于1的整数。用脉冲序列可以检出多量子跃迁，得到多量子跃迁的二维谱。

4.3.4 二维核磁共振谱的表现形式

1）堆积图（stacked trace plot）

堆积图由很多条“一维”谱线紧密排列构成，类似于倒转恢复法测 T_1 的线簇。堆积图的优点是直观，有立体感；缺点是难定出吸收峰的频率、大峰后面可能隐藏较小的峰。而且，作这样的图耗时较多。

2）等高线图（contour plot）

等高线图类似于等高线地图。最中心的圆圈表示峰的位置，圆圈的数目表示峰的强度。最外圈表示信号的某一定强度的截面，其内第二、三、四圈分别表示强度依次增高的截面。这种图的优点是易于找出峰的频率，作图快；缺点是低强度的峰可能漏画。虽然等高线图存在一些缺点，但它较堆积图优点多，故广为采用，位移相关谱则全部采用等高线图。

以上两种图形是二维谱的总体表现形式，对局部谱图还有别的表现方式，如通过某点作截面、投影等。

在二维谱中常有假峰（artefact，artifact）出现，这在看图时应注意。

由于二维核磁共振谱的种类已经很多，不便一一介绍，下面就最常用的二维核磁共振谱分类讨论。

4.4 J 分辨谱

4.4.1 同核 J 谱

同核 J 谱的脉冲序列及对时间坐标的说明如图 4.34 所示。

从图可以看到，这正是自旋回波的脉冲序列（其机理也是同核耦合体系自旋回波的 J 调制），只是把 DE 改称为 $t_1/2$，并将采样时间标注为 t_2 而已，因此前面关于同核耦合体系自旋回波的讨论可以直接引用。现仍以同核 AX 体系为例。在 $x'y'$ 平面上的横向磁化矢量可以用复数来表示，以下即采用复数来讨论横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上的运动。

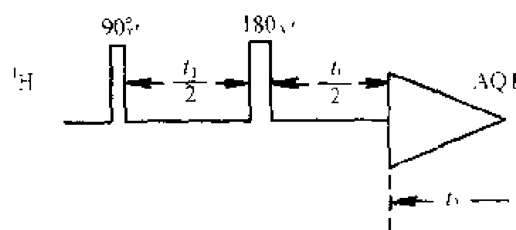


图 4.34 同核 J 谱脉冲序列

首先讨论 A 核的宏观磁化矢量经 $90°_x$ 脉冲之后，A 核的两个横向磁化矢量 $\boldsymbol{M}_\perp$（A_1）与 $\boldsymbol{M}_\perp$（A_2）在 $x'y'$ 平面上逐渐分散开，它们所对应的信号强度分别为 I_{A_1} 与 I_{A_2}。设 $\boldsymbol{M}_\perp$（A_1）在 $x'y'$ 平面上转动的角速度于 $180°_x$ 脉冲之前为 $2\pi(\nu_A+J/2)$，在 $180°_x$ 脉冲之后为 $2\pi(\nu_A-J/2)$；$\boldsymbol{M}_\perp$（A_2）在 $x'y'$ 平面上转动的角度则是在 $180°_x$ 脉冲之前为 $2\pi(\nu_A-J/2)$，$180°_x$ 脉冲之后为 $2\pi(\nu_A+J/2)$。

设横向磁化矢量与 y' 轴构成的夹角为 ϕ，其对应的核磁信号则正比于 $e^{i\phi}$。我们直接利用 4.1.2 的结论，在第二个 $t_1/2$ 的终点有：

$$\phi_{A_1}=\pi-\pi Jt_1 \tag{4-25}$$

$$\phi_{A_2}=\pi+\pi Jt_1 \tag{4-26}$$

需注意，在 t_2（采样时间）开始之后，横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上转动的角速度不再

改变，所以有：

$$\phi_{A_1} = (\pi - \pi J t_1) + 2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right)t_2 \tag{4-27}$$

$$\phi_{A_2} = (\pi + \pi J t_1) + 2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right)t_2 \tag{4-28}$$

亦即：

$$I_{A_1} \propto e^{i(\pi - \pi J t_1)} e^{i(2\pi\nu_A - \pi J)t_2} \tag{4-29}$$

$$I_{A_2} \propto e^{i(\pi - \pi J t_1)} e^{i(2\pi\nu_A + \pi J)t_2} \tag{4-30}$$

对 X 核的处理与 A 核完全相同，我们可以得到：

$$I_{X_1} \propto e^{i(\pi - \pi J t_1)} e^{i(2\pi\nu_X - \pi J)t_2} \tag{4-31}$$

$$I_{X_2} \propto e^{i(\pi + \pi J t_1)} e^{i(2\pi\nu_X + \pi J)t_2} \tag{4-32}$$

以上四式经两次傅里叶变换之后，得图 4.35

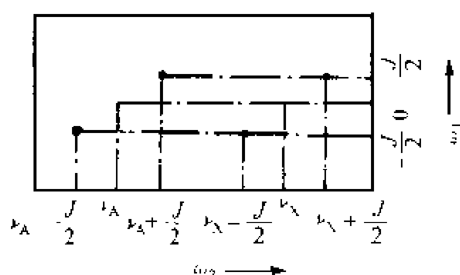


图 4.35 同核 AX 体系 J 谱

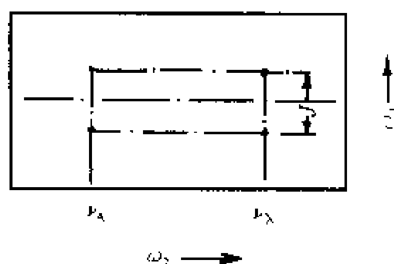


图 4.36 经转动后同核 AX 体系 J 谱

通过计算机处理，可将图 4.35 中对应两点的连线扭转一个角度，使之垂直于底边，这样就得到了图 4.36。从图可见，δ、J 两者的作用已分开：ω_2 方向显示的是化学位移，该图在 ω_2 方向的投影犹如全去耦谱图；ω_1 方向显示的是耦合常数值及峰的裂分情况。

同核 AX_2、AX_3 体系可仿照上述讨论，最后所得的结果都是类似的：ω_2 方向反映化学位移，在 ω_2 方向的投影为全去耦谱图，化学位移等价的一种核显示一个峰；ω_1 方向反映了峰的裂分情况，耦合常数值及峰组的峰数（三重峰、四重峰）一目了然。

在通常的一维谱中，往往由于 δ 值相差不大，谱带相互重叠（或部分重叠）。静磁场不均匀性引起峰的变宽，加重了峰的重叠现象。由于峰组的相互重叠、每种核的裂分峰形常常是不能清楚反映的，耦合常数也不易读出。在二维 J 谱中，只要化学位移 δ 略有差别（能分辨开），峰组的重叠即可避免，因此二维 J 谱完美地解决了上述的问题。

对图 4.35 的脉冲序列再补充及强调如下：

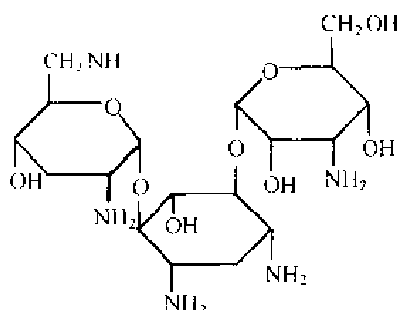
1）如前面多次所述，$180°_x$ 脉冲可改为 $180°_y$ 脉冲。

2）t_1 是一个变量，其值逐渐增加。

需说明的是，上面的论述是针对弱耦合体系的。弱耦合体系的同核 J 谱表现形式简单：ω_2 维方向反映 δ，ω_1 维方向反映峰的裂分和 J 值。若为强耦合体系，其同核 J 谱的表现形式将比较复杂。下面将会看到。

我们以拓普霉素（tobramycin）化合物（C4-2）为例，说明同核 J 谱的应用。拓普

霉素是一种抗生素（antibiotic）药物，其结构式（平面表示）如下：



(C4-2)

虽然拓普霉素的结构式已知，但其构象未知，即不知道各取代基是处于六员环的平伏键还是直立键。由于在六员环体系中 $J_{aa}>J_{ae}\geqslant J_{ee}$（参阅 2.2.3），因此若能完成六员环上各剩余氢的指认，根据各氢的峰组的 J 值，即可确定环上的氢是处在直立键还是平伏键。据此，取代基的方位也就被确定了。

拓普霉素的核磁共振氢谱如图 4.37 所示。虽然该谱图是用 500MHz 谱仪作的，但其谱峰的裂分情况仍看不清楚，J 值更不易读取，由此更可看出同核 J 谱的功效。

拓普霉素 H 谱　　tobramycin

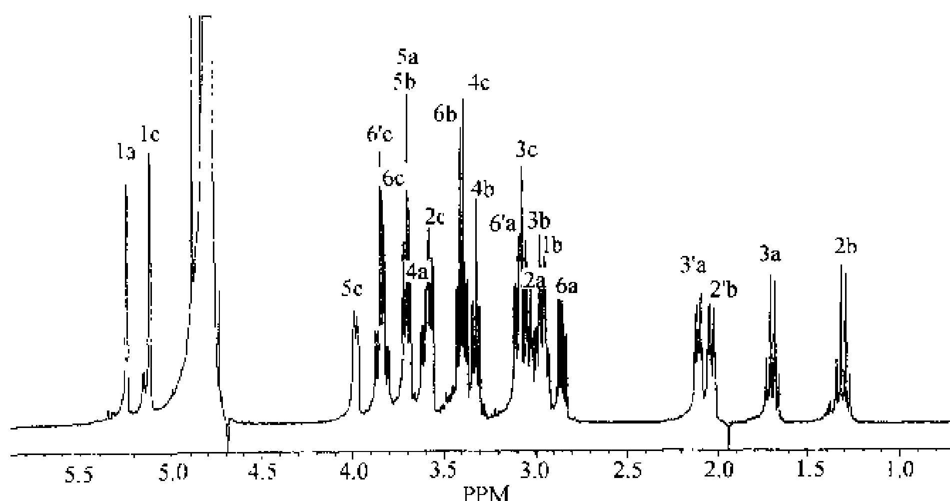


图 4.37　拓普霉素的核磁共振氢谱（用 500MHz 谱仪测得）

为完成该氢谱的指认，需作某些二维谱，此处从略。为获得各个 J 值，我们测定了拓普霉素的同核 J 谱，如图 4.38 所示。

如前所述，同核 J 谱的 ω_2 维（水平轴）方向反映 δ 值；ω_1 维（垂直轴）方向则反映耦合裂分和 J 值。对于弱耦合体系，若 δ 值只稍有区别，在通常的（一维）氢谱中谱峰会相互重叠（或部分重叠），但在同核 J 谱中均能分开，并清楚地显示峰形。在图 4.38 中，从其 ω_2 方向最右端（高场）往左，q，q，d×t，d×t 的峰形十分清楚。由于 ω_1 方向仅为 ±20Hz，因此除清楚地反映峰组的裂分之外可精确地读出 J 值。

图 4.38 中 $\omega_2\cong3.8$ppm 处，显示了复杂的图形。这是由于有三个氢原子的 δ 值都

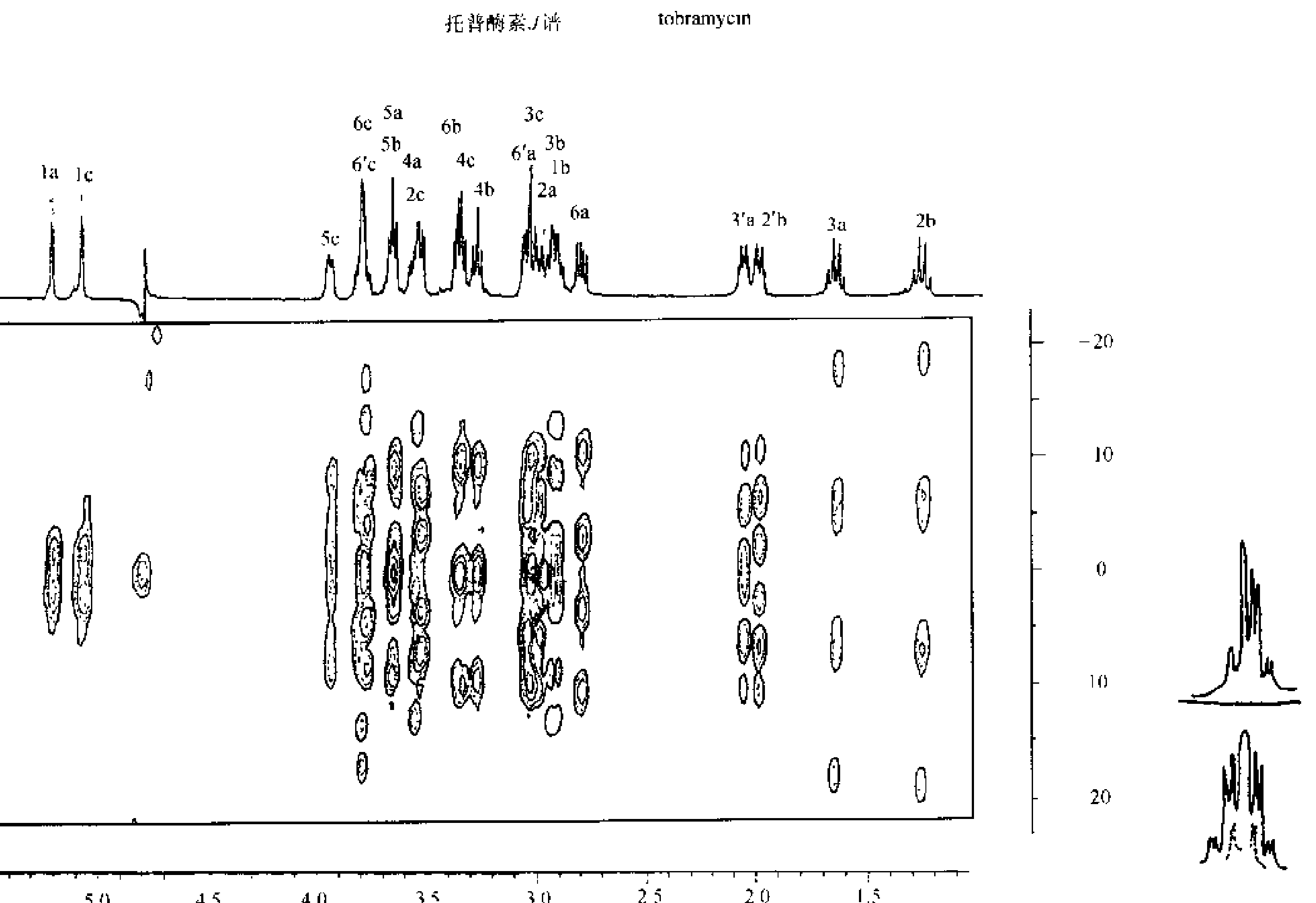


图 4.38 拓普霉素的同核 J 谱

在 3.8ppm 附近，而且它们不是偶然 δ 值相近，而是有着强耦合关系，因而在图 4.38 中我们看不到在 ω_2 方向有三"条"分开的峰，而是呈现一个整体的复杂峰形（见右方所示）。因而在同核 J 谱中，强耦合体系达不到其典型的效果。

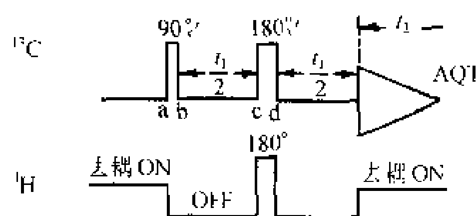


图 4.39 异核 J 谱的脉冲序列

4.4.2 异核 J 谱

异核 J 谱的脉冲序列如图 4.39 所示。从图可以看出，这即是前面已讨论过的脉冲序列 (4-7)，为对异核耦合体系进行 J 调制，必须对共振频率相差很大的 A 核及 X 核同时施加 180°脉冲，我们可引用 4.1.2 的结论，并仿照同核 J 谱的处理进行讨论

仍以 AX 体系为例，需注意现在讨论的是异核体系，二维 J 谱中只能出现一种核的信号。现讨论其中的 A 核。其假定条件与同核 J 谱相同。

在第一个 $t_1/2$ 的终点：

$$\phi_{A_1}=2\pi\left(\nu_A+\frac{J}{2}\right)\frac{t_1}{2} \tag{4-33}$$

$$\phi_{A_2}=2\pi\left(\nu_A-\frac{J}{2}\right)\frac{t_1}{2} \tag{4-34}$$

在第二个 $t_1/2$ 的终点：

$$\begin{aligned}\phi_{A_1}&=\pi-2\pi\left(\nu_A+\frac{J}{2}\right)\frac{t_1}{2}+2\pi\left(\nu_A-\frac{J}{2}\right)\frac{t_1}{2}\\&=\pi-\pi Jt_1\end{aligned} \tag{4-35}$$

$$\begin{aligned}\phi_{A_2}&=\pi-2\pi\left(\nu_A-\frac{J}{2}\right)\frac{t_1}{2}+2\pi\left(\nu_A+\frac{J}{2}\right)\frac{t_1}{2}\\&=\pi+\pi Jt_1\end{aligned} \tag{4-36}$$

在第二个 $t_1/2$ 终了时，与同核 J 谱不同，现在是对 X 核去耦并同时开始对 A 核采样，A 核两个横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上的位置相对不变（因 J 引起的附加转动被去除），二者在 $x'y'$ 平面上转动的角速度相同，都是 $2\pi\nu_A$，所以有：

$$\phi_{A_1}=(\pi-\pi Jt_1)+2\pi\nu_A t_2 \tag{4-37}$$

$$\phi_{A_2}=(\pi+\pi Jt_1)+2\pi\nu_A t_2 \tag{4-38}$$

对上面二式进行两次傅立叶变换的结果得到图 4.40。它与经计算机处理后的同核 J 谱相同，其作用也与同核 J 谱类似，不再赘述。

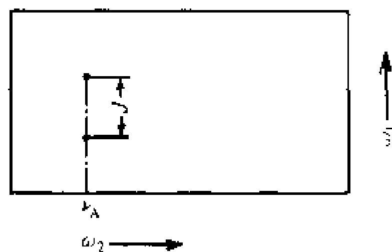


图 4.40 异核 AX 体系 J 谱

异核 J 谱的 ω_2 方向的投影如同全去耦碳谱。ω_1 方向反映了各个碳原子谱线被直接相连的氢原子产生的耦合裂分：甲基显示四重峰，CH_2 显示三重峰，CH 显示双重峰，季碳显示单峰。

由于 DEPT 等测定碳原子级数的方法能代替异核 J 谱，前者操作方便也省机时，因此异核 J 谱较少应用。

下面紧接要介绍的异核位移相关谱（H,C-COSY）也可以同时起到异核 J 谱的作用。因为它把碳的谱线和氢的谱峰关联起来，再结合氢谱的积分曲线，因此 CH_3，CH_2

和 CH 均可识别。特别是当 CH_2 的两个氢不是化学等价的时（这种情况是常见的），一条碳谱线将有两个（氢的）交叉峰，因而很容易识别这样的 CH_2。季碳则无相关峰

因此异核 J 谱使用的时候较少。

以上是对同核和异核 J 谱的讨论。下面我们将讨论位移相关谱。位移相关谱是二维核磁共振谱的核心，它占据二维谱的主要内容，特别是同核位移相关谱。

位移相关谱与前述的 J 谱不同。J 谱的 F_2、F_1 轴分别表示 δ、J；位移相关谱的 F_2、F_1 轴都表示 δ，具体是什么 δ，要看是哪类位移相关谱而定。

4.5 异核位移相关谱

4.5.1 H,C-COSY

COSY 是 correlated spectroscopy 的缩写。H,C-COSY 是 ^1H 和 ^{13}C 核之间的位移相关谱，它把直接相连的 ^1H 核和 ^{13}C 关联起来。

从 50 年代起开始了核磁共振氢谱的研究，至今已积累了大量数据，但由于氢谱化学位移变化的范围小，易产生谱线重叠和复杂的二级谱；碳谱研究的时间短，但 δ 变化的范围大。如果能把两种信息沟通，对推测结构将起很大作用。选择性去耦就能起这种作用，但为取得完整数据，需对每一种氢的共振频率进行照射。异核位移相关谱则全面地反映了 ^{13}C 与 ^1H 的相关性，一张这样的二维谱等于一整套选择性去耦谱图。

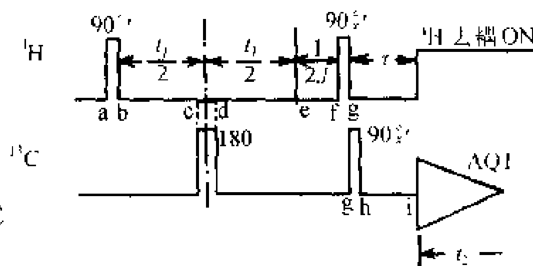


图 4.41 异核位移相关谱脉冲序列

异核位移相关谱的脉冲序列如图 4.41 所示。

我们以 CH 体系为例。其 ^{13}C-^1H 位移相关谱产生的原理如图 4.42 所示。该图上部表示氢的磁化矢量的运动，下部表示 ^{13}C 磁化矢量的运动。

首先分析氢的磁化矢量运动。a、b、c、d、e 的解释同 4.1.3。到 e 点时，两个横向磁化矢量重聚焦，但其相位是被化学位移 δ 所调制了的，它相对 y' 转动的角度为 $2\pi\nu_H t_1$。经 $\frac{1}{2J}$ 的时间（f 点），化学位移对应的（虚设）横向磁化矢量相对 y' 轴转动的角度为 $2\pi\nu_H t_1 + 2\pi\nu_H \cdot \frac{1}{2J}$，两个横向磁化矢量分别比它提前 $\pi/2$ 和落后 $\pi/2$，即它们与 y' 轴构成的角度分别为 $2\pi\nu_H t_1 + 2\pi\nu_H \cdot \frac{1}{2J} + \pi/2$ 及 $2\pi\nu_H t_1 + 2\pi\nu_H \cdot \frac{1}{2J} - \pi/2$，二者构成 180°。经 90°脉冲的作用，它们从 $x'y'$ 平面旋转到 $x'z$ 平面，原来二矢量与 y' 轴之间的夹角则变成它们与 z 轴的夹角，二矢量在 z 轴和 $-z$ 轴产生两个分矢量，二者方向相反。如同 4.1.7 中所讨论的，这时有 ^1H 对 ^{13}C 的极化转移，但现在的情况和前述 SPI 略有不同，现在 ^1H 的两个磁化矢量不是分别沿 $+z$、$-z$ 轴方向，而是构成了 $2\pi\nu_H t_1 + 2\pi\nu_H \cdot \frac{1}{2J} + \pi/2$ 的角度，即它们在 z 轴上的投影为 $\cos(2\pi\nu_H t_1 + 2\pi\nu_H \cdot \frac{1}{2J} + \pi/2)$，括号中的后两项是常数，在傅里叶变换后去除，但由括号中的第一项可知，^{13}C 的信号强度将被 ^1H 的化学位移 ν_H 所调制。

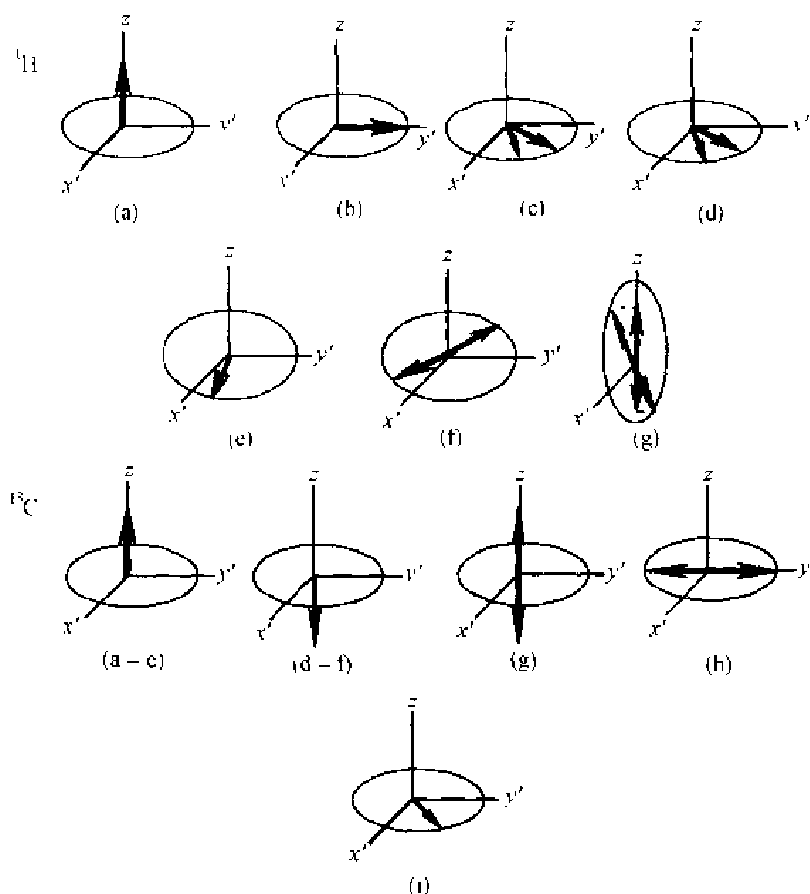


图 4.42 H,C-COSY 原理(CH 体系)

下面讨论碳的磁化矢量运动。在 d 点(180°脉冲之后)，碳的两个磁化矢量转到 $-z$ 轴方向，经过^1H 的 $90^\circ_{x'}$ 脉冲（g 点），对^{13}C 进行了极化传递，^{13}C 的两个磁化矢量分别沿 $\pm z$ 轴方向，其强度增强到 $\gamma_H/\gamma_C\cdot$ $[\cos(2\pi\nu_H t_1 + 2\pi\nu_H\cdot\frac{1}{2J} + \pi/2)]$。(我们仍可用 $90^\circ_{\pm y'}$ 的脉冲，以去除^{13}C 原始极化的影响)。

以后的讨论则完全类似 INEPT 脉冲序列后一半时的情形：经 $90^\circ_{x'}$ 脉冲（h 点），^{13}C 的两个磁化矢量转到 $\pm y'$ 轴方向。经 τ 时间间隔，两个横向磁化矢量重聚焦或靠拢。

从图 4.30 可知，$\tau=\frac{2}{4J}$ 时，$^{13}C^1H$ 体系^{13}C 核的两个横向磁化矢量聚焦。若兼顾考虑 CH_2、CH_3，可取 $\tau=\frac{1}{3J}$。

从 i 点开始，对^1H 去耦并开始对^{13}C 采样；在采样的 t_2 时间内，^{13}C 横向磁化矢量的运动仅由^{13}C 的化学位移 ν_C 所决定。经傅里叶变换，在 ω_2 方向反映碳核的化学位移从碳谱线的强度来看，它被 $\cos(2\pi\nu_H t_1 + 2\pi\nu_H\cdot\frac{1}{2J} + \pi/2)$ 所调制，这里的 ν_H 是与该碳原子相耦合的氢原子的化学位移。经过对 t_1 的傅里叶变换，只剩下 ν_H，得到^{13}C-^1H 位移相关谱中的一个峰，从它的 ω_2 坐标轴可读出 ν_C，从它的 ω_1 坐标轴可读出 ν_H，这即是把相互耦合的^1H 和^{13}C 相互关联上了。

H,C -COSY 的例子如图 4.43 所示。

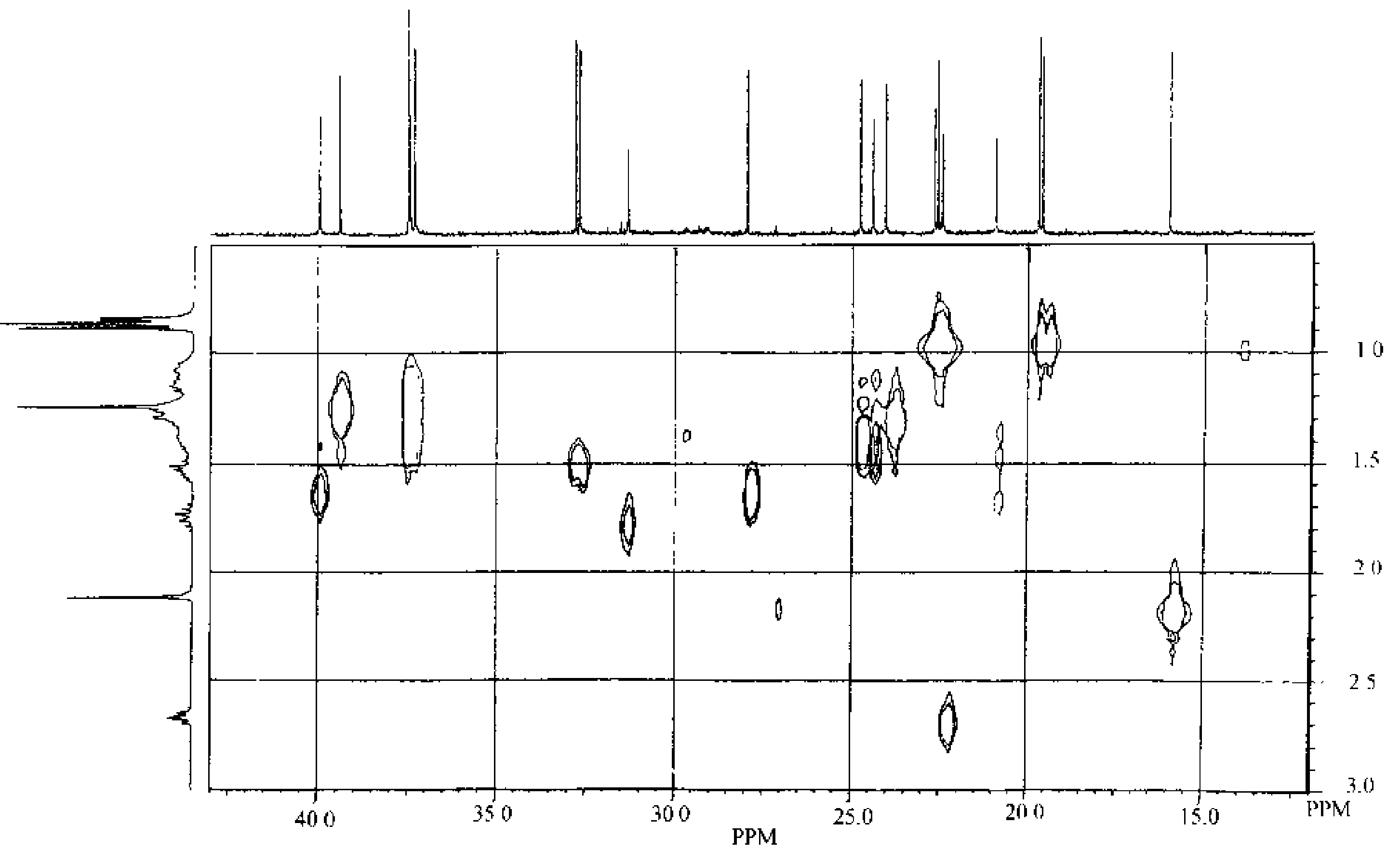
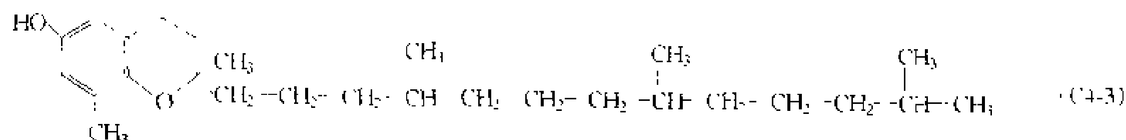


图 4.43 δ维生素E的H, C-COSY（高场部分）

图4.43为δ-维生素E，化合物（C4-3）的H,C-COSY（^{13}C,^{1}H谱均仅取高场部分）。δ-维生素E的结构式如下所示：



H,C-COSY的ω_2方向的投影为全去耦碳谱，ω_1方向投影则为氢谱。矩形的二维谱中间的峰称为交叉峰（cross peak）或相关峰（correlated peak）。它反映了直接相连的碳原子和氢原子的关联。季碳原子则无相关峰。以图4.43为例，可清楚地找出化合物（C4－3）中的六个甲基所对应的碳谱谱线和氢谱谱峰。

4.5.2 COLOC谱

COLOC是（heteronuclear shift）correlation spectroscopy via long range couplings的缩写，即“长程耦合的（异核位移）相关谱”。Kessler等人于1984年首先提出COLOC这个术语及其脉冲序列[9]。

从二维谱的功能来看，COLOC与长程H,C-COSY相近，但COLOC效果较好，因而应用亦广泛。以后又有多种脉冲序列属COLOC之列[G1]。

COLOC之所以重要在于它能反映跨越两三根化学键的^{13}C与^{1}H核之间的耦合关系，甚至能跨越杂原子，因而对于推测结构很重要。特别是在要确定季碳原子的连接关系时，COLOC更为重要。因为在有机化合物中常含有季碳原子，此时在前述的H,C-COSY中就不存在因^{1}J而产生的相关峰。此时要通过COSY和H,C-COSY来连接碳原子的骨架就中断了。利用COLOC中的相关峰，则可弥补其不足。肽类化合物（peptide）需确定氨基酸残基的序列（sequence），通过羰基碳原子与前后的α-CH，NH的长程耦合的确定，各个氨基酸残基就连接起来了。

COLOC的脉冲序列如图4.44所示。

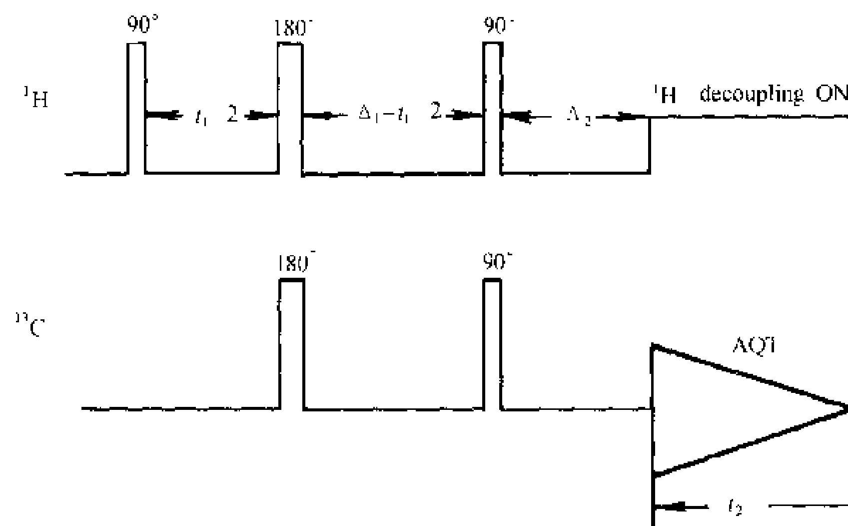


图4.44 COLOC的脉冲序列

图 4.44 所示的脉冲序列，源自 COLOC 的首篇文献[9]，但该文并未详细分析其机理。以后的诸多文献，陆续有一些补充。现加以归纳、解释如下

首先我们要明确的是：要进行的比较是 COLOC 与长程 H,C-COSY 的比较。后者我们并未介绍，因它没有 COLOC 好，但其脉冲序列仍如图 4.41 所示，所不同的仅在于对 ^{13}C 的90°脉冲前后的两个时间间隔($\frac{1}{2J}$,$\frac{1}{3J}$)现在是以异核长程耦合常数(如 10Hz)来计算了。在此基础上我们对比这两个脉冲序列，看 COLOC 的脉冲序列有何优点

①从脉冲序列的时间坐标轴来看，COLOC 的时间间隔较短，因而^{1}H 的横向磁化矢量衰减（弛豫）较小，因而有利于信号的增强。

这个问题可以这么来看：1）COLOC 脉冲序列中的 Δ_1，不长于$\frac{1}{2J}$（此时 J 按异核长程耦合常数计）、2）COLOC 脉冲序列中不再加 t_1 的数值，因对^{1}H 的 180°脉冲到 90°脉冲之间的时间间隔为 $\Delta_1 - t_1/2$。因而从对^{1}H 的第一个 90°脉冲开始，到对^{1}H 的第二个 90°脉冲为止，COLOC 脉冲序列中的时间较短。

②在 COLOC 的脉冲序列中，仍有两个 $t_1/2$，它们分别处于 180°脉冲的两侧，因而^{13}C 核的化学位移仍和^{1}H 核的化学位移相关起来（目前是异核长程耦合相关）。即 COLOC 属于（异核）位移相关谱中的一种。但 COLOC 中 ω_1 方向没有^{1}H 核之间的耦合裂分。我们可以这样来理解：从乘积算符的理论可知，在 COSY 实验中，最后的可检测信号的乘积表达式中有一项为 COS（$\frac{J}{2}t_1$）（参阅本书的附录 1），其结果是在 ω_1 方向会反映（同核的）J 所引起的耦合裂分。现在我们回过头来看 COLOC 的脉冲序列，从^{1}H 核的第一个 90°脉冲到第二个 90°脉冲之间是固定的时间间隔 Δ_1（不管 t_1 为何值），因此在 ω_1 方向不再反映因同核的 J 引起的耦合裂分（需补充的是，中间的 180°脉冲不影响 J 的作用）。因此在 COLOC 的实验中，我们得到的是在 ω_1 方向去耦的相关峰，这有利于信噪比的提高，也使化学位移相近的氢核的相关关系易于分辨。

由以上两点可知，COLOC 比长程H,C -COSY 效果要好些。

COLOC 与长程H,C -COSY 相似，在最后的对^{1}H 及对^{13}C 的 90°脉冲之后，经历 Δ_2 才开始采样，Δ_2 是与长程耦合常数相应的（时间较长）。对于直接连氢的碳原子，T_2 较小，经历 Δ_2 横向磁化矢量弛豫快，即强度衰减快。季碳原子 T_2 长，因而相应地有较强的交叉峰。

关于 COLOC 的图例请参阅图 9.25 和图 9.29。

4.5.3 H,X -COSY

前面我们讨论了 H,C -COSY 和 COLOC，这是针对有机化合物中最常见的两种元素：碳和氢，解决它们的（一键和多键）的关联，这对于推测结构等目的是十分重要的

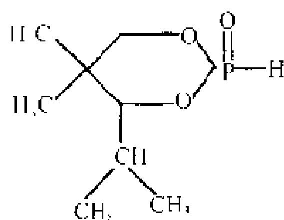
本小节讨论氢核和其它杂原子的位移相关谱，主要针对^{31}P，^{15}N 核。从脉冲序列来看，^{31}P 或^{15}N 与^{13}C 相对应，因而仍可用图 4.41 所示的序列（或在其基础上加以变化）。当然在脉冲序列中除 t_1、t_2 之外还有一些时间间隔，它们一般由 J 决定，现既然针对^{31}P 或^{15}N，因而需将 J_{CH} 更换为 J_{PH} 或 J_{NH}，然后计算，取值。

写本小节的目的在于强调这类异核位移相关谱的应用。因为含磷或含氮的化合物往

往在生物化学中占据重要的地位。磷存在于脱氧核糖核酸(DNA),核糖核酸(RNA)、腺三磷(ATP)等之中,氮则存在于氨基酸之中。因此 H,X -COSY 也具有相应的重要性。

下面我们介绍一个H,P -COSY 的例子。

化合物（C4-4）的结构式如下所示。



化合物（C4-4）

该化合物是1，3，2-二氧磷杂环己烷衍生物。这类化合物的用途范围广，涉及医药、农药、阻燃剂、稳定剂、拆分剂等。

化合物（C4-4）的 H，P-COSY 如图 4.45 所示。

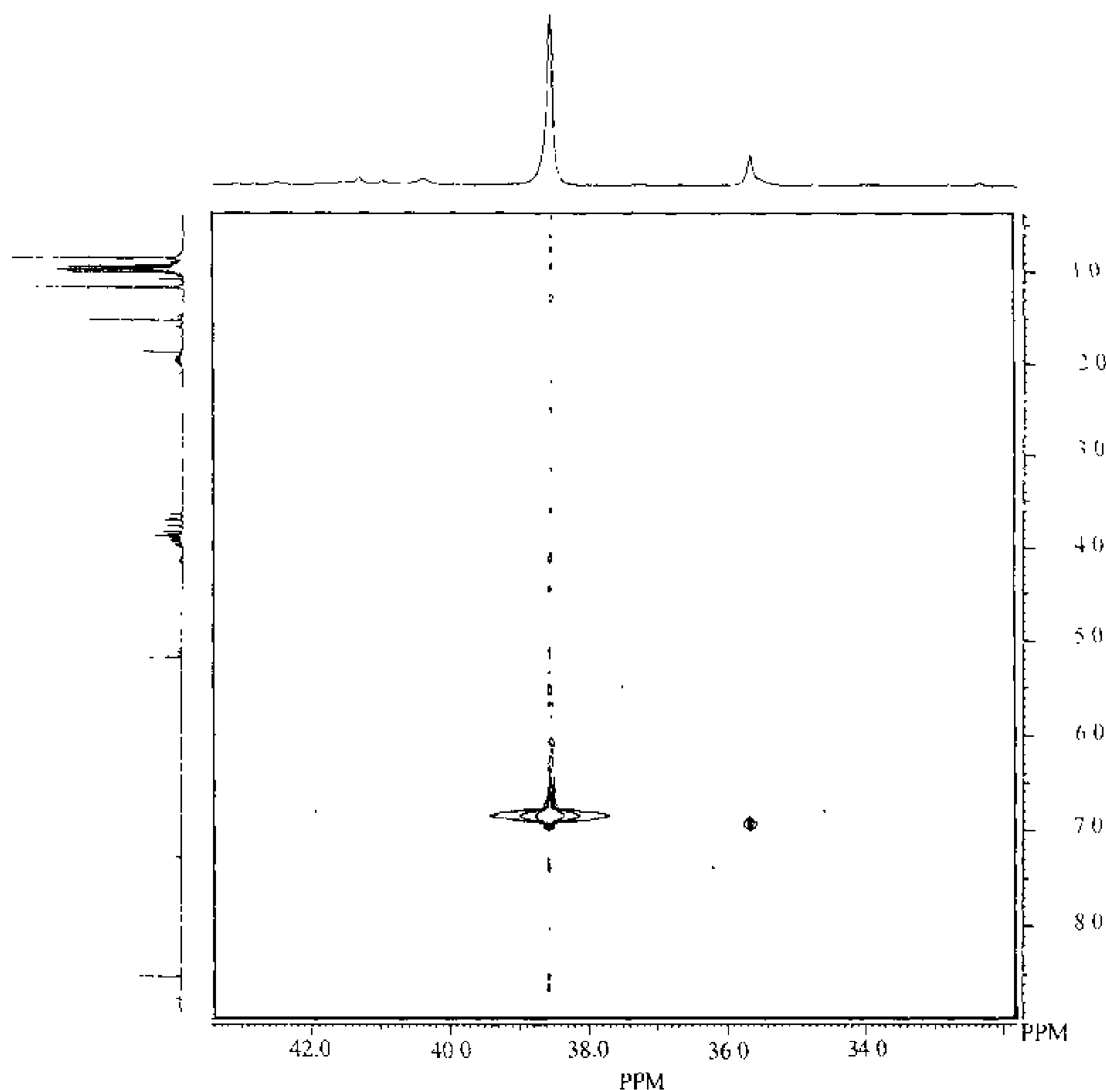


图 4.45 化合物（C4-4）的 H，P-COSY

图 4.45 的 ω_2 方向（水平轴方向）的投影显示该化合物的^{31}P谱。从中可见该化合物^{31}P谱有两个峰（其 δ 值分别为 38.6 和 35.7ppm）。两峰的面积比约为 8:1，这说明合成的该化合物包含两个立体化学异构体（4-位异丙基与磷上的氢处于环的同一侧的顺式和异侧的反式）。ω_1 方向（垂直轴方向）的投影显示该化合物的^1H谱，其谱图有一定的复杂性，系由下列原因所致：

①分子无对称面，异丙基上的两个甲基，5-位上的两个甲基，6-位 CH_2 中的两个氢分别都不是化学等价的，因而在不同位置出峰。6-位 CH_2 的两个氢进而反映相互的耦合裂分。

②^{31}P 参与耦合裂分。

③存在两种异构体。

从图 4.45 我们看到有两个交叉峰，它们分别对应^{31}P谱的两个信号。先看与^{31}P的主峰（38.6ppm）相对应的相关峰，其 ω_1 方向为 6.83ppm，这正好和氢核 5.17 和 8.50ppm 的两个尖锐单峰的平均 δ 值相对应。这说明此二尖锐单峰对应与^{31}P相连的氢，且$^1J_{PH}=667Hz$（谱仪工作频率为 200MHz）。强度较弱的交叉峰 ω_1 方向约为 6.93ppm，与氢谱中 5.13 和 8.73ppm 的两个强度低的尖锐单峰的平均 δ 值相对应，其$^1J_{PH}=720Hz$。

因此，从 H，P-COSY 我们可准确地找出与^{31}P直接相连的氢，并得到$^1J_{PH}$。

4.6 同核位移相关谱

如前所述，位移相关谱的重要性远远大于 J 分辨谱，同核位移相关谱则更是二维核磁共振谱的核心，使用最频繁。

4.6.1 COSY

最常用的同核位移相关谱称为 COSY，其脉冲序列如图 4.46 所示。

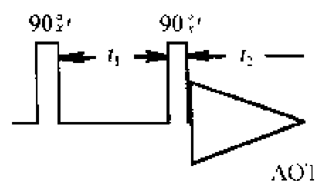
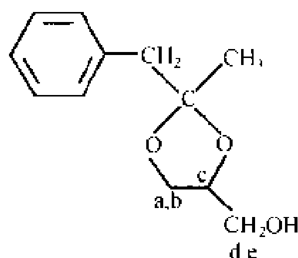


图 4.46 COSY 脉冲序列

COSY 脉冲序列的原理，宜用乘积算符的方法处理，请参阅本书附录 1。

COSY 的识谱方法及其功效可用下面的例子说明。

化合物（C4-5）系由合成得到，其结构式如下：



化合物（C4-5）

化合物（C4-5）的氢谱如图4.47所示。

化合物（C4-5）的氢谱峰组数目较多，似乎与结构式不对应。其原因在于该化合物具有两个手性碳原子，造成立体化学结构的非单一性。特别是五员环上被—CH_2OH取代的碳原子，它使相邻的两个CH_2基团（一个在环内，一个在侧链）产生较明显的同碳二氢的化学不等价。

该化合物羟基的峰在1.63ppm，从较钝的峰形及峰面积的积分值很容易确定，CH_3及单取代苯环的峰也容易指认，分别在1.38及7.27ppm附近。处于苯环和季碳原子之间的CH_2也易指认，在2.93和3.02ppm处。最大的困难在于3.1到4.3ppm的范围，这一带的谱峰对应该化合物剩余的五个氢原子。由于处于两种构型的异构体之中，我们标注为a，b，c，d和e（如结构式中所注）及a′，b′，c′，d′和e′。

从这一段范围的氢谱可知，这两种构型的含量比近似为1:1，每种构型中一个氢原子谱峰的积分值约为12.5。

如果要按照以前所讲的从峰的裂分情况，由存在相同的J来确定^3J耦合关系是不行的：一方面峰形太复杂，不便分析；另一方面有些谱峰由于多次裂分，峰形已无法分辨。

总的来讲，谱图的复杂性来自下列因素：

1．存在手性碳原子。

2．耦合关系复杂：既有^2J，也有^3J；^3J又有多个数值，如$J_{ac}\neq J_{bc}$，$J_{dc}\neq J_{ec}$。

3．一些氢的δ值相差不大，构成强耦合体系，谱峰密集。

综上所述，指认的最困难之处在于a→e，a′→e′的指认。利用COSY则可顺利解决。化合物（C4-5）局部氢谱的COSY如图4.48所示。之所以把谱宽限制在这个较小的范围是为了更清楚地反映这个区域的耦合相关。

我们先就COSY的一般情况作一介绍。

COSY的ω_2（F_2，水平轴）及ω_1（F_1，垂直轴）方向的投影均为该化合物的氢谱，一般列于上方及右侧（或左侧），也可以只在上方列出该化合物的氢谱。COSY谱本身则为一正方形（若F_1与F_2刻度不等则为矩形）。正方形中有一条对角线（一般为左下—右上）。对角线上的峰称为对角线峰（diagonal peaks）或自动相关峰（autocorrelated peaks）。对角线外的峰称为交叉峰（cross peaks）或相关峰（correlated peaks）。每个相关峰或交叉峰反映两个峰组间的耦合关系。COSY主要反映^3J耦合关系。取任一交叉峰作为出发点，通过它作垂线，会与某对角线峰及上方的氢谱中的某峰组相交，它们即是构成此交叉峰的一个峰组。再通过该交叉峰作水平线，与某对角线峰相交，再通过该对角线峰作垂线，与氢谱中某峰组相交，此即是构成交叉峰的另一峰组。因此，有了COSY，从任一交叉峰即可确定相应的两峰组的耦合关系。我们完全不用管（一维）氢谱中的峰形。

COSY一般反映的是^3J耦合关系，有时也会出现少数反映长程耦合的相关峰。另一方面，当^3J小时（如二面角接近90°，使^3J很小），也可能没有相应的交叉峰。

由于谱仪的不稳定性等原因，COSY图中常会见到一些垂直状的条状斑点，称为t_1噪音。因此，在正式出图之前，需对COSY作对称化处理，以将其消去。对称化处理是一种操作，因COSY的交叉峰是以对角线对称分布的，两个相关峰是同时存在的，（若只存在“一个”，则另一个是假峰或噪声），因而可以通过计算机的处理，留下这样

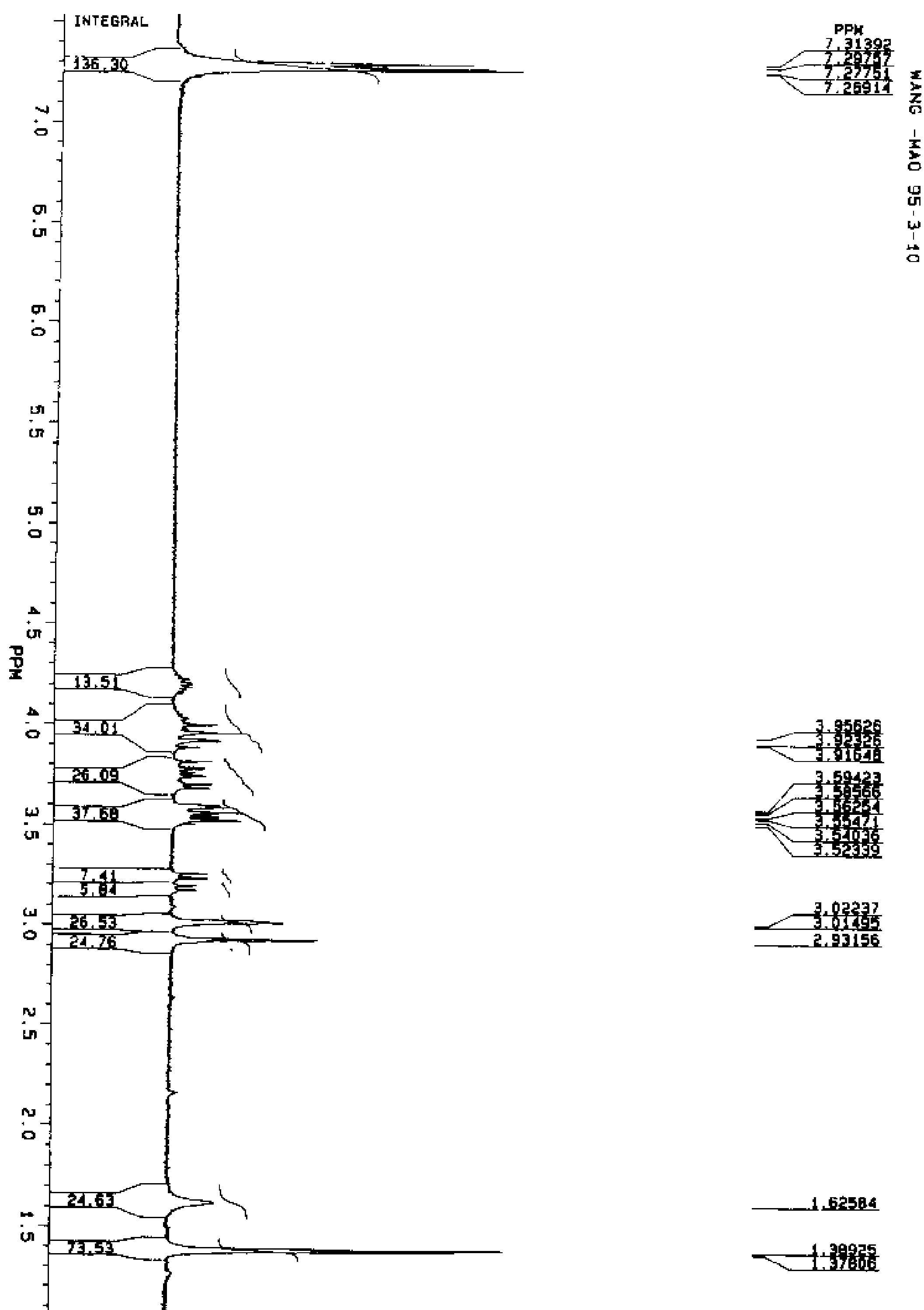


图 4.47 化合物（C4-5）的核磁共振氢谱

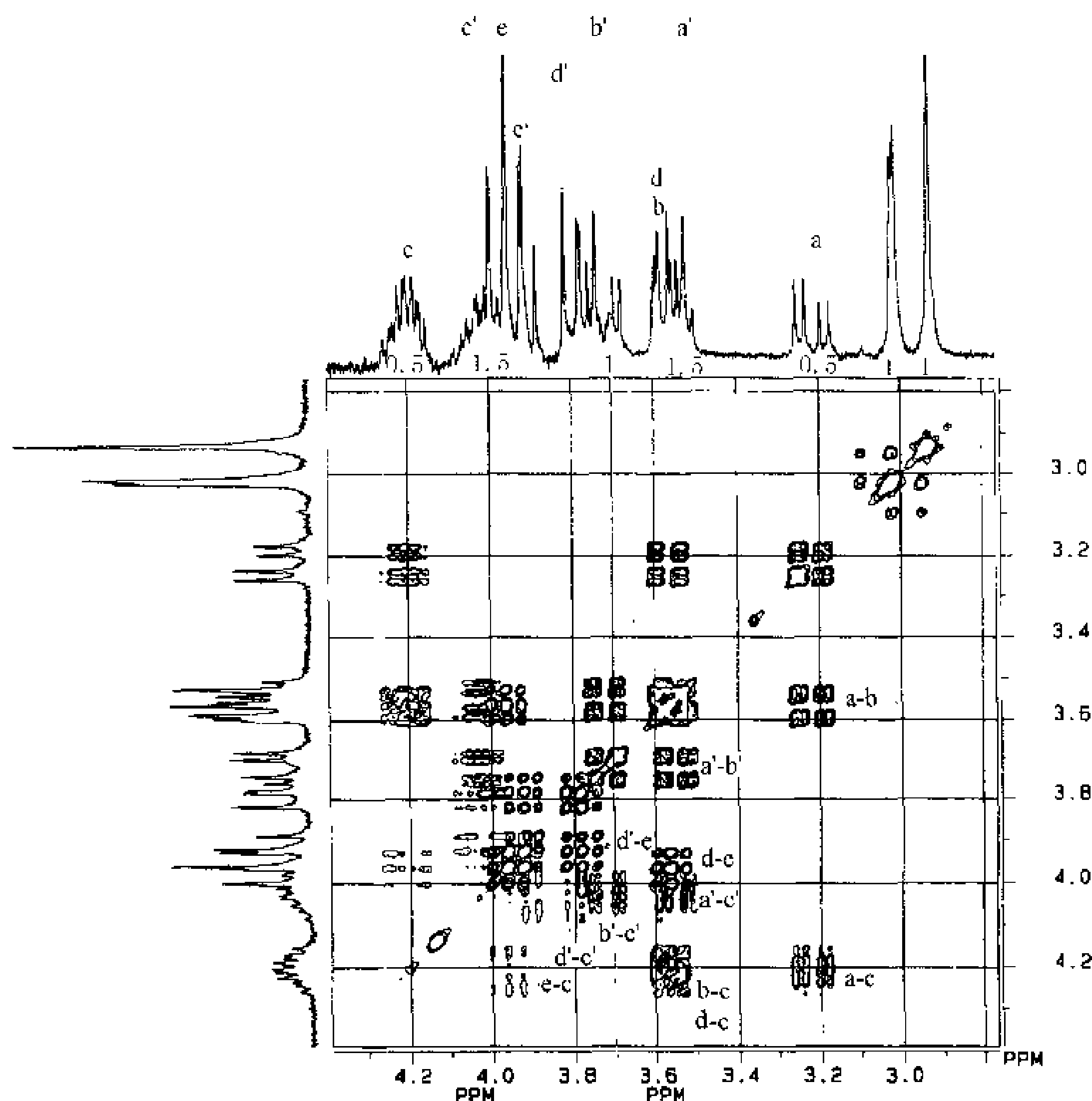


图 4.48 化合物（C4-5）的 COSY（局部）

一对、一对的峰。作对称化处理有一个前提，就是 F_2 和 F_1 方向的数字分辨相等，这在作图设参数时应注意。

下面我们来分析图 4.48。由于对角线外两侧的峰是对称分布的，因此对角线的左上部分或右下部分已包含全部的信息，分析其中之一即可。我们从 $\omega_2=3.22$ppm，$\omega_1=3.57$ppm 的交叉峰出发。该交叉峰说明 3.22ppm 的峰组和 3.57ppm 峰组的耦合关系。我们再看，该交叉峰的正下方，还有另一个交叉峰（$\omega_2=3.22$ppm，$\omega_1=4.20$ppm）。按结构式，我们可把 3.22ppm 的峰组指认为 a，因 a 分别和 b，c 相耦合。由于环上 CH_2 的化学不等价性大，可能受到较强屏蔽，而 3.22ppm 峰组与其他峰组相距较远，因此把 3.22ppm 峰组指认为 d 或 e 是不恰当的。从 δ 值可以帮助判断：3.57ppm 处为 b 的峰组，4.20ppm 处为 c 的峰组，因此两个交叉峰分别为 a-b，a-c。

从 $\omega_1=4.20$ppm 出发，我们可见三个交叉峰，分别位于 ω_2 为 3.96，3.57，3.22ppm 处。可以确定 3.96ppm 处为 e 的峰组，3.57ppm 处则为 b 和 d 的峰组。一方

面从氢谱的积分曲线知从 3.52 到 3.59ppm 共对应三个氢，3.57ppm 处为两个氢；另一方面可见 d-e 的交叉峰（ω_2=3.57ppm，ω_1=3.96ppm），这两者都说明 d 氢原子的峰组在 3.57ppm。

采用类似的方法，我们可找出 a′，b′，c′，d′和 e′的峰组。标记在上方的氢谱上

从这个例子，我们看到用 COSY 判断耦合关系是十分方便、准确的。

4.6.2 相敏同核位移相关谱

前面我们介绍了同核位移相关谱（COSY），它的作用是很重要的。但是 COSY 谱也有不尽人意的地方，这就是其谱峰信号的扭曲（twist）：通过交叉峰顶点作平行于 F_2 或 F_1 轴的截面，显示吸收曲线；但偏离于顶点作截面即含有色散分量，且偏离顶点越远，色散分量的比例越大。由于色散分量的作用，相邻的峰易于相互部分重叠，交叉峰的精细结构看不清楚，不便读取耦合常数。因而希望得到纯吸收线型（pure absorption line shape）的 COSY 谱。

在通常的一维核磁共振实验中，谱峰可能含吸收分量和色散分量。通过相位（phase）的调节，可将谱峰调节为纯吸收信号。在二维核磁共振实验中，情况就复杂了。我们的谱图多了一个 F_1 维，如果不事先按一定规则进行采样，并相应地进行傅里叶变换（有复数傅里叶变换和实数傅里叶变换两种运算），二维谱相位的完善调节是不能作到的。

要得到纯吸收线形的 COSY 谱，即相敏 COSY 谱，这和在 F_1 维进行正交检出（quadrature detection）相联系。对于通常的一维谱或二维谱中的 F_2 维来说，正交检出是要区分磁化矢量在旋转坐标系中进动的方向，也是区分谱线相对于谱图中心的相对频率的符号。对于二维谱中的 F_1 维来说，正交检出理解为区分相对于中心频率的符号

在这里我们仅就核心问题作一简单的说明。

有两种方法均可得到相敏（phase sensitive）COSY。这两种方法的采样和傅里叶变换的运算都是不同的。

第一种方法是由 States 等人提出的[10]。COSY 的脉冲序列含两个 90°脉冲，加上接收器，共有三个相位（如第一个 90°脉冲沿 x'轴，第二个 90°脉冲沿 y'轴，接收器沿 x'轴）。每一个相位则有四种可能，即分别沿 x'，$-y'$，$-x'$，y'轴。在作二维谱实验时，t_1 是逐渐增加的。在每个 t_1 值时，这三个相位都按一定规则变化，即进行一定的相循环（相循环完成之后，t_1 增加到下一个数值，重新开始相循环）。在运用 States 方法时，接收器相位与第一个 90°脉冲的相位相同。按第二个 90°脉冲与第一个 90°脉冲沿同一轴（含 x，$-x$）及不沿同一轴，得到两组数据。它们分别对 t_1 进行复数傅里叶变换，最后加和得到实数信号，即吸收信号。

另一种方法是由 Marion 和 Wüthrich 提出的[11]，即文献中常常提到的 TPPI（time proportional phase increment）方法。使用此方法时所进行的相循环和上述 States 法的相循环是不同的。t_1 增长时，激发脉冲顺次按 0°，90°，180°，270°……进行，这是称为 TPPI 的原因。此时相当于在 t_1 的时间轴上附加了一个旋转速度，和进行一维核磁共振实验时的 Redfield 法[12]相似。以后对 t_1 进行实数傅里叶变换、最后得到纯吸收线形的峰组。

上述两种方法在得到最后结果之前均需进行相位的调节，经调节后得纯吸收线形的峰组

两种方法采集的数据量相同，所得到的结果相近。具体采用何种方法和核磁共振谱仪有关。

Keeler 和 Neuhaus 分析这两种方法是紧密相关的[13]，Freeman 则有较简洁的阐述[14]。

除上述文献之外，读者尚可参考文献[15，16]，以进一步了解。

相敏 COSY 较 COSY 分辨率大为改善，从谱峰的精细结构易于读取耦合常数，谱图的信噪比也有一些改善。

图 4.49 显示了 AX、AMX、A_3X 和 A_3MX 体系相敏同核位移相关谱[17]。

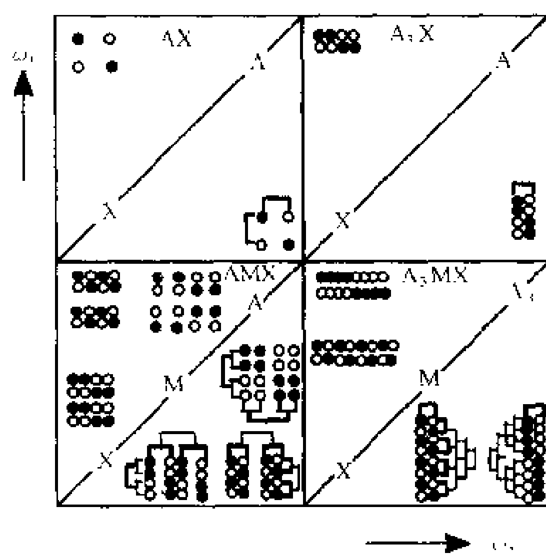


图 4.49 AX、AMX、A_3X 和 A_3MX 体系相敏同核位移相关谱

下面对图 4.49 作下列说明：

(1) 图中仅列出了交叉峰，对角线峰未画出。对相敏 COSY 来说，交叉峰调为纯吸收线型，对角线峰则为色散型。

(2) 图中的实心和空心圆圈分别代表正、负吸收信号。

(3) 圆圈的面积代表峰的强度。

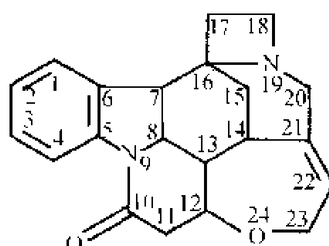
(4) 圆圈旁边的粗线标注主动耦合 (active coupling)；细线则标注被动 (passive) 耦合。

所谓主动耦合是交叉峰所相应的两个核组之间的耦合，其余的称为被动耦合。以图 4.49 中的 AMX 体系 COSY 谱右下角为例：从 M 处往下作垂线与自 X 处往右作水平线得 M 和 X 的交叉峰。水平方向的两条粗线、垂直方向的一条粗线的长度均表示 M 和 X 之间的（主动）耦合常数 J_{MX} 的大小。水平方向的一条细线的长度表示参与对 M 耦合（现为被动耦合）的另一耦合常数 J_{AM} 的大小。垂直方向的两条细线的长度表示参与对 X 耦合（被动耦合）的耦合常数 J_{AX} 的大小。我们看到：由主动耦合产生的每一对峰均

是异号的（一正一负）；由被动耦合产生的每一对峰则是同号的（同为正或同为负）。综上所述，用相敏位移相关谱可以方便地读出各种耦合常数。对于复杂的相关谱来说，采用相敏图会清晰得多。

相敏方式除用于 COSY 之外，亦可用于多种其他类型的二维谱。

马钱子碱（strychnine），化合物（C4-6）是一种生物碱，其结构式如下所示



化合物（C4-6）

马钱子碱的相敏 COSY（高场部分）如图 4.50 所示

从图 4.50 可以看到交叉峰呈矩形，精细结构很清晰，有关的耦合常数可以准确地读出。如果使用彩色绘图笔，正峰和负峰的区分明显，有利于分开主动耦合和被动耦合。

为识谱方便，现将谱峰的指认标于其上方的一维氢谱之上。对于 CH_2 上的氢，第二个（δ 值较大的）氢的谱峰上加了“'”。对比图 4.50 和马钱子碱的结构式，可以看到缺了一些相关峰。当然，如果改进作图条件以及把二维谱的交叉峰的截面取低一些，这种情况肯定会改善，但如果我们把图 4.50 中的交叉峰和其上方的一维谱结合起来分析，对 COSY 谱会有一个更深的了解。

COSY 谱的相关峰的强度和其有关的 J 值密切相关：J 值大，相关峰强度大，反之亦然。以 H-13 为例，从结构式可知有三个氢（H-8、H-12，H-14）与它有 ^3J 耦合关系。从一维氢谱可看到 H-13 呈 d×t 峰形，这表明这三个 ^3J 中，一个 ^3J 较大，两个 ^3J 较小且近于相等，从 H-13 的相关峰，或从一维氢谱内裂分间距均可知较大的 ^3J 对应于与 H-8 的耦合。另二较小的 ^3J，从其氢谱可算出仅约为 2.6Hz，故与 H-12 及 H-14 的相关峰很弱。由于 ^2J 的数值较大，因此在图 4.50 中所有 CH_2 同碳二氢的相关峰都不缺（H-15，H-15′；H-18，H-18′；H-20，H-20′；H-23，H-23′）。

4.6.3 COSY-45（*β*-COSY）

同核位移相关谱的脉冲序列由两个 90°的脉冲组成。如果我们减小第二个脉冲的宽度，使其倾倒角减小，则会对交叉峰及对角线峰的精细结构（多重峰 multiplet 结构）产生影响。设第二个脉冲角度为 β 度，若 β 为 45°，多重峰结构得到简化。

一般而论，第二个脉冲可能为 30°—60°，较多使用 45°，故称为 COSY-45，鉴于第二个脉冲可取任一数值，故可称为 β-COSY。

COSY-45 的作用可以通过图 4.51 来说明。

图 4.51 显示了马钱子碱的 COSY-45（高场部分）。从该图可知 COSY-45 有下列两点作用。

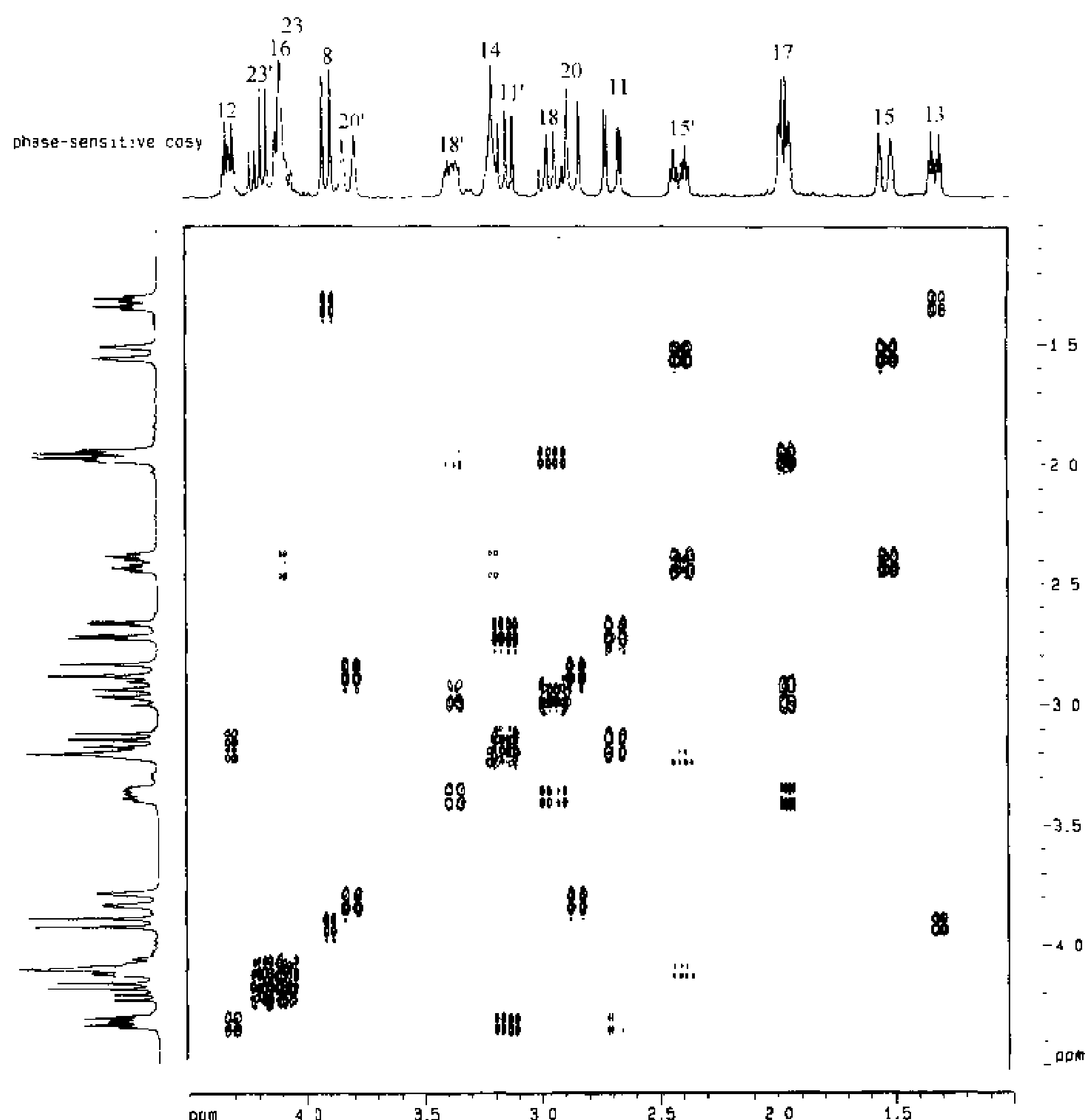


图 4.50　马钱子碱相敏同核位移相关谱（高场部分）

1. 对角线峰沿对角线的宽度降低，这有利于发现强耦合体系之间的相关峰。对比图 4.51 和图 4.50 即可知道这点。

请注意图 4.51 比图 4.50 所取的截面要低，因而似乎对角线峰的面积并未减少多少。实际上从对角线峰的形状来看已从矩形变为斜的条状，因此它所占的面积的确是减少了。

2. 从 COSY-45 可判别耦合常数的符号。谱中的任一交叉峰可见两个紧靠的矩形（它们共同形成一个交叉峰），通过稍下的矩形中心往稍上的矩形中心连线，得到一倾斜的箭头。以图 4.51 的对角线的右下方的交叉峰为例。由 ^3J 耦合产生的交叉峰，如 H-17，H-18；H-17，H-18′；H-15′，H-14；H-15′，H-16 等，它们的箭头均指向左上。而由 ^2J 耦合产生的交叉峰，如 H-18，H-18′，箭头则指向右上。由于该图所取截面偏高，使另外的 ^2J 耦合产生的交叉峰的倾斜不够明显。

以上的观察和我们已知的 ^2J 和 ^3J 的符号相反（参阅 2.2.1）是一致的。

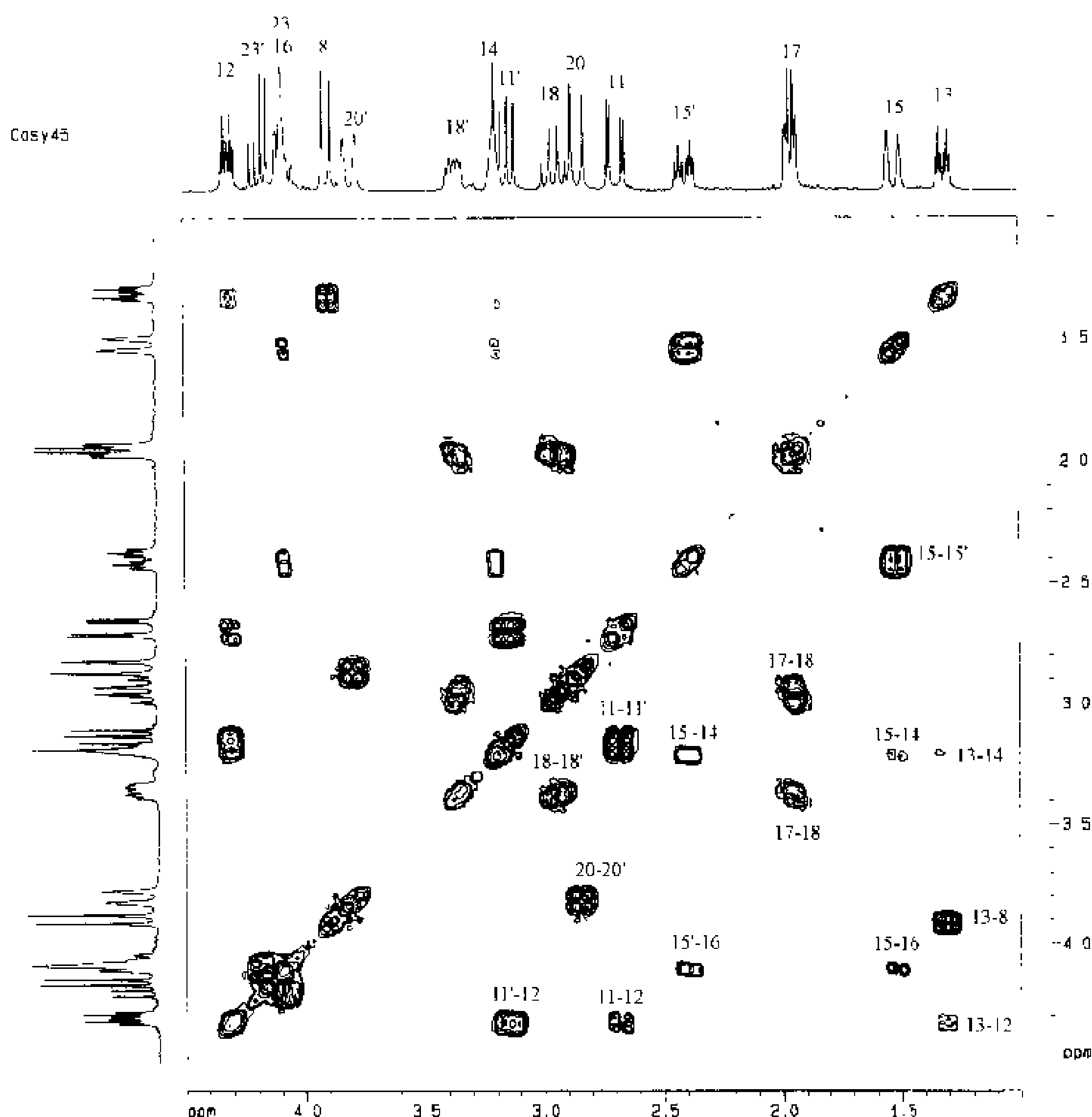


图 4.51 马钱子碱 COSY-45（高场部分）

4.6.4 ω_1 方向去耦的 COSY

如果一个化合物的核磁共振氢谱复杂，谱峰密集，那么它的同核位移相关谱的交叉峰就有可能部分重叠而不易分辨。此时作在 ω_1 方向去耦的 COSY，就可能把重叠的峰分辨开。

ω_1 方向去耦的 COSY 的脉冲序列如图 4.52 所示。

对比 COSY 的脉冲序列（图 4.46），图 4.52 有两点不同：

1. 在两个 90°脉冲之间，增加了一个 180°脉冲，正是以它来调节 t_1 的变化

2. 两个 90°脉冲之间的时间间隔是一固定的时间 Δ，由于这个原因，ω_1 方向去耦的 COSY 也称作常时（constant time）COSY。当然，此时有：$\Delta \geqslant t_1^{max}$，这在设置作二维谱参数时需满足。

图 4.52 所示脉冲序列的原理需用乘积算符的理论分析，请参阅附录 1，但下列几

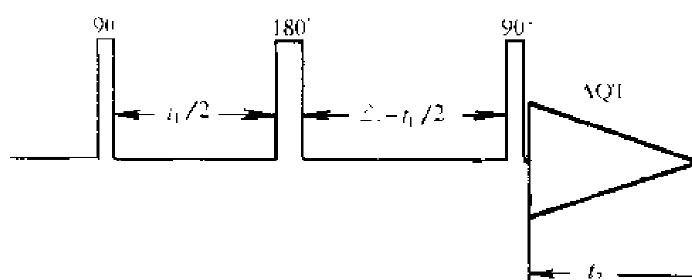


图 4.52 ω_1 方向去耦 COSY 的脉冲序列

点讨论是可以理解的。

由于第一个 90°脉冲和 180°脉冲之间的距离（$t_1/2$）是逐渐变化的，180°脉冲和第二个 90°脉冲之间的距离也是在逐渐变化的，因此在 ω_1 方向仍受 δ 调制，即我们仍然得到（同核）位移相关谱。

但从耦合裂分的观点来看，180°脉冲不影响耦合的发展（evolution），但两个 90°脉冲之间为定时间隔，因此与 t_1 相关联的 ω_1 维不受 J 的调制，因而在 ω_1 的方向不反映 J 所引起的耦合裂分。

这样的二维谱和通常的 COSY 从 ω_2 方向来看是相同的，无论是二维谱中的交叉峰还是上方的投影，都显示耦合裂分。即 ω_2 上方的投影是正常氢谱；交叉峰的 ω_2 方向显示精细结构。从 ω_1 方向来看，和 COSY 相比则明显不同。ω_1 方向的投影，即侧面的氢谱是去耦的氢谱，仅显示一个个孤立的单峰。常时 COSY 中的交叉峰则不呈矩形外观，而是被"压"成一条条的水平状的交叉峰，这样的结果是大大增加 ω_1 维方向的分辨率。

4.6.5 COSYLR

长程耦合的耦合常数一般均小。在 J 值很小时，一维氢谱中仅表现为相应的峰的宽度稍有增加，此时并不能观察到该峰的进一步分裂。在这种情况下，要确定两组核之间的长程耦合关系实际上是很困难的。

二维谱给检测长程耦合开创了一条新的、有效的途径。此即是我们可以从反映长程耦合的交叉峰（相关峰）来确认长程耦合的存在。这当然比观测峰宽度的变化可靠得多，因峰的宽度的变化一则量不准，二则它也受别的因素的影响。当然，为检测长程耦合，就不能用常规的 COSY（针对 ^3J 耦合），而要用优化长程耦合的 COSY（COSY optimised for long range couplings），简称为 COSYLR，也可以称为 LRCOSY。

COSYLR 的脉冲序列如图 4.53 所示。

对比图 4.53 和 4.46，COSYLR 的脉冲序列仅在于把 COSY 脉冲序列中的第二个 90°脉冲的前面和后面各加了一个时间间隔 Δ。由于这个缘故，COSYLR 也叫做延迟的 COSY（delayed COSY）或带延迟的 COSY（COSY with delay）。

COSYLR 脉冲序列的原理可以用乘积算符理论清楚地说明。用该理论可计算出交叉峰的强度正比于 $\mathrm{Sin}\pi Jt$。在 J 小的情况下，$\mathrm{Sin}\pi Jt$ 的值就小。需注意的是，这里的 t 既代表 t_1 也代表 t_2。如果把 t_1 和 t_2 均扩充到原来的若干倍，这会给计算机的内存及以后的计算过程带来很多麻烦。因此我们在第二个 90°脉冲的前后，各增加一个 Δ，等于分别给 t_1 和 t_2 加了一个较大的量。从物理意义来看，Δ 的加入，使之能有效地传递弱

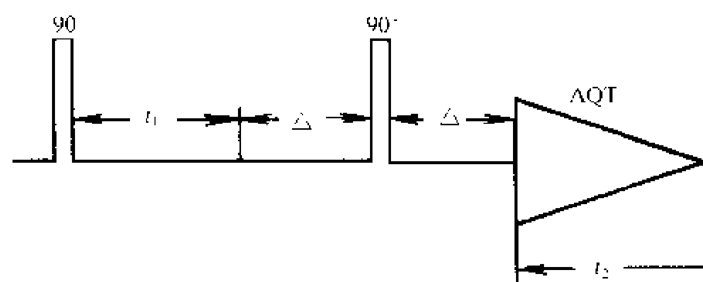


图 4.53 COSYLR 的脉冲序列

耦合作用，因此，有利于在二维谱中出现反映长程耦合的相关峰。另一方面，反映^3J耦合的交叉峰的强度则因弛豫而降低。当Δ小时，大的 J 的交叉峰及其对角线峰将是主要的；随着Δ增大，长程耦合交叉峰的强度增大。在实验中，Δ约为 200ms.

马钱子碱的 COSYLR（高场部分）如图 4.54 所示。

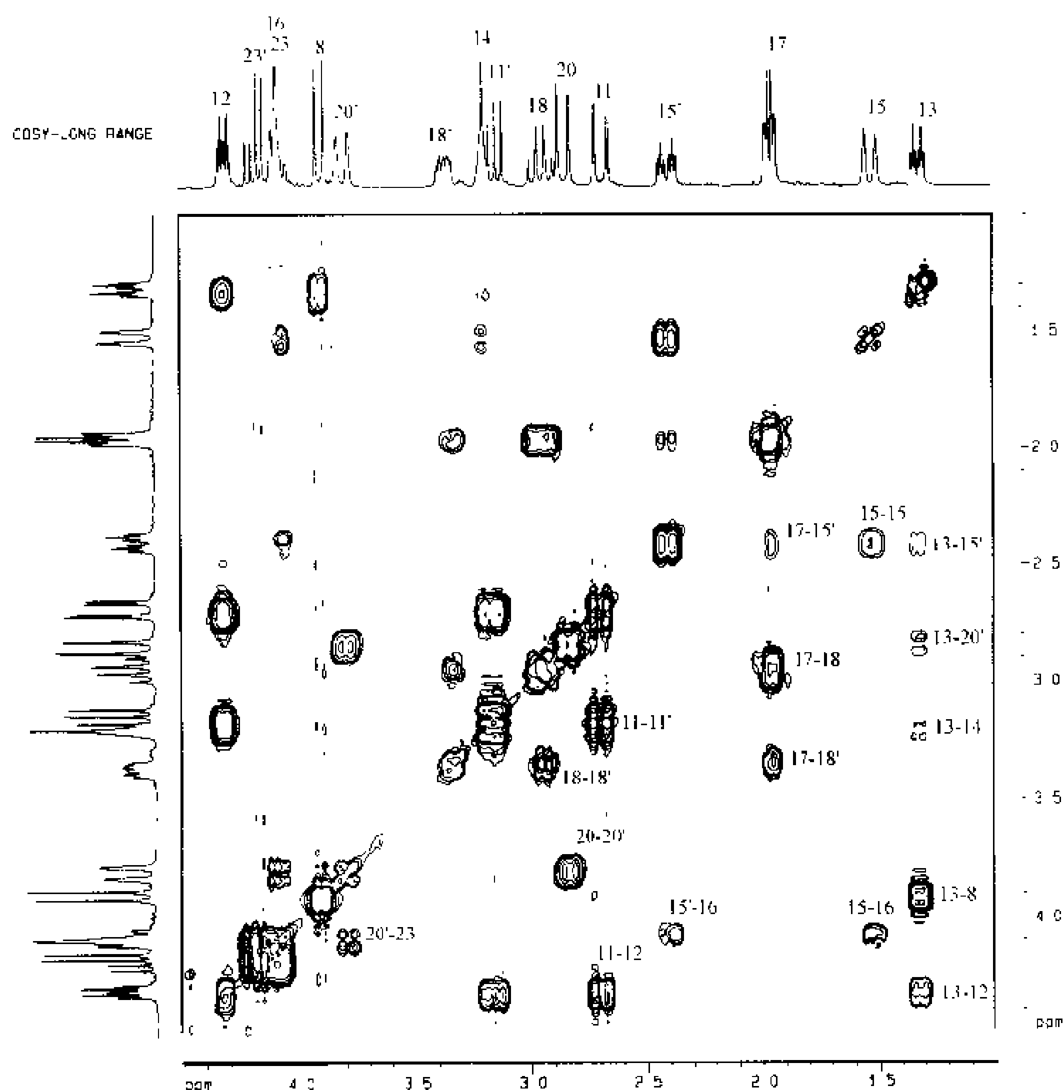


图 4.54 马钱子碱的 COSYLR（高场部分）

对比前面的 COSY-45 或相敏 COSY，图 4.54 中新增了反映长程耦合的相关峰：如 H-13，H-15′；H-17，H-15′等。另外，由于现在对检测小的 J 的相关峰有利，因此在图 4.50 中所漏的小的 ^{3}J 耦合的相关峰，如 H-13，H-14；H-13，H-12 等都出峰了。从图 4.54 也可知，原 COSY 谱中的峰仍存在，因为 COSYLR 的脉冲序列仅比 COSY 增加了两个 Δ，它不能完全取消 COSY 的峰。考虑到弛豫的影响，Δ 的加入将使原相关峰的强度有所减弱。

4.6.6 DQF-COSY

DQF-COSY（double-quantum filtered COSY）从机理上讲属于双量子二维谱，但其外观与 COSY 很相近，因此我们从应用的角度考虑，将它归入同核位移相关谱之列

当有机化合物含有叔丁基、甲氧基等官能团时，其氢谱中有强的尖锐单峰。在这种情况下，在 COSY 谱中，由弱的峰组所产生的相关峰就弱了，甚至未显示出来，本书第十章确定化合物 II 的构象（10.4）就是这样的情形。此时就不能作通常的 COSY，而必须作 DQF-COSY。

DQF-COSY 的脉冲序列如图 4.55 所示。

对比图 4.55 和 COSY 的脉冲序列可知，DQF-COSY 的脉冲序列是在 COSY 的第二个 90°脉冲之后紧接着再加一个 90°脉冲（这两个脉冲之间仅差几个 μs，用以重新设定脉冲相位）。用乘积算符理论来研究 DQF-COSY 的脉冲序列显示了独到的优点。在本书附录 1 中，用乘积算符理论分析了 COSY 的脉冲序列。在第二个 90°脉冲之后，存在着可检测信号。现在紧接着再来第三个 90°脉冲，原来的"可检测信号"就不再是可检测信号了，而原来第二个 90°脉冲之后的"双量子相干"（double-quantum coherence）经第三个 90°脉冲转换成了可检测信号，产生了交叉峰。此时交叉峰的优点，将在后面叙述

需指出，图 4.55 中前面两个 90°脉冲的脚标为 ϕ，表示二者的相位相同，第三个 90°脉冲的角标为 x，表示已改相位。实验中需经适当的相循环以选出所需检测的信号(用脉冲-场梯度技术则可不用相循环)。

一般讲，这类实验可称为多量子滤波（MQF，multiple-quantum filtered）COSY，或表为 PQF-COSY，P 是多量子相干的级数（order）。MQF-COSY 的脉冲序列仍为图 4.55，但相循环与 DQF-COSY 不同。随着 P 的增加，去除的峰越多，即 P－1 以下的自旋体系的峰均去掉（如三量子滤波 COSY 去掉了单、双自旋体系的峰）。但随着 P 的增加，信号强度损失大，故以 DQF-COSY 最为常见。

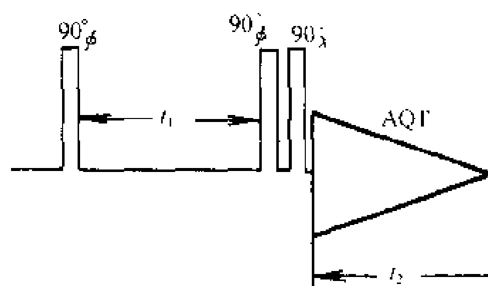


图 4.55　DQF-COSY 脉冲序列

DQF-COSY 与相敏 COSY 的图形基本相同，但有下列两方面的优点：

1. 在二维谱中抑制了强峰，这包括化合物所固有的强峰(如含叔丁基，甲氧基)和溶剂峰。

2. 峰形改善。在相敏 COSY 中，交叉峰为吸收型，分辨率清楚，但其对角线峰为纯色散型，延伸较宽，对角线旁的交叉峰（来自化学位移相近的强耦合体系）则易受干扰。现 DQF-COSY 中，对角线峰与交叉峰峰型一样，均为

吸收型，至少对角线的峰型有很大的改善，因此对于对角线旁的交叉峰干扰小。

DQF-COSY 的具体图例请见图 10.12。

以上我们介绍了最常用的几种同核位移相关谱，其他尚有多种类型，有兴趣的读者可参阅参考文献［G2］中的表 2。

4.7 NOE 类二维核磁共振谱

在阅读本节之前请先阅读前面关于 NOE 的讨论（2.7.2）。

检测 NOE 可以采用一维方式或二维方式。如采用一维方式，需选定某峰组，进行选择性辐照，然后记录此时的谱图，由扣去未辐照时的常规氢谱而得的差谱，得到 NOE 信息（差谱中某些谱峰的区域呈正峰或负峰）。由于预先的选择性辐照已使该跃迁达到饱和，是一种稳定态（steady-state）下的实验，故灵敏度高。但若要对有兴趣的基团或谱峰均进行选择性辐照，不仅是费时费力的，还有可能遗漏，因而若以二维谱的方式，用一张二维谱表示出所有基团间的 NOE 作用，纵然灵敏度稍差，也是很具有吸引力的方法。

由于 NOE 对确定有机化合物结构、构型和构象的作用及对生物分子能提供重要信息（如确定蛋白质分子在溶液中的二级结构），故 NOE 类二维谱在二维谱中占有重要的地位。

4.7.1 NOESY

二维 NOE 谱简写为 NOESY（nuclear Overhauser effect spectroscopy）。

NOESY 的基本脉冲序列由三个非选择性的 90°脉冲组成：

$$90°—t_1—90°—\tau_m—90°—t_2 \tag{4-39}$$

由该脉冲序列（或其改进形式）可以得到 NOESY，也可以得到反映化学交换的二维化学变换谱(2D chemical exchange spectra)或反映有机化合物构象相互转变的二维谱。

下面就该脉冲序列产生 NOESY 的机理进行讨论。

第一个 90°脉冲使各宏观磁化矢量从 z 轴转到 y' 轴，产生相应的横向磁化矢量。在发展期 t_1，各横向磁化矢量以一定的圆频率（其共振圆频率与旋转坐标系旋转圆频率之差）在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上转动，因此起了自旋标记或频率标记的作用。第二个 90°脉冲使横向磁化矢量从 $x'y'$ 平面转到 $x'z$ 平面，在 z 轴方向产生纵向分量（此时可能遗留横向分量，应采取一定方法予以去除）。对某一核 A，若不计其自身在 t_1 的横向弛豫，在第二个 90°脉冲结束时，有：

$$\boldsymbol{M}_{Z_A}(t_1) = -\boldsymbol{M}_{0_A}\cos[(\omega_A-\omega)t_1] \tag{4-40}$$

式中：$\boldsymbol{M}_{Z_A}(t_1)$ 为在 t_1 结束时刻（因脉冲作用时间为微秒数量级，t_1 结束时也就是第二个 90°脉冲结束时）A 核纵向磁化矢量的大小；

$\boldsymbol{M}_{0_A}$ 为平衡状态时 A 核的宏观磁化矢量；

ω_A 及 ω 分别为 A 核的共振圆频率及旋转坐标系的旋转圆频率。

第二个 90°脉冲开始混合期 τ_m。设 X 核靠近 A 核，二者之间有偶极-偶极相互作用。

正如2.7.2中所说，发生交叉弛豫，产生了NOE。从宏观磁化矢量的角度来看，M_{Z_A}逐渐减少，M_{Z_X}则逐渐长起来。在τ_m终点，X核的纵向磁化矢量为CM_{Z_A}（t_1）。M_{Z_A}（t_1）由式（4-40）所描述，C则决定了交叉弛豫的速度和τ_m的大小。

第三个90°脉冲使M_{Z_X}转到$x'y'$平面，产生X核的横向磁化矢量。该磁化矢量在$x'y'$平面上以$\omega_X-\omega$的圆频率转动，产生可检测信号。第三个90°脉冲后开始检测期t_2，在t_2进行采样。

由上述可知，X核的与NOE有关的时畴谱信号为：

$$S_X(t_1,t_2)=CM_{0_A}\cos[(\omega_A-\omega)t_1]e^{i(\omega_X-\omega)t_2} \quad (4\text{-}41)$$

由（4-41）式可知，所检出的X核的信号被与它有NOE的A核的共振频率所调制，因此这样的二维谱把有NOE的核对关联起来了。

前面已讲述，在第二个90°脉冲之后，如有遗留的横向磁化矢量，应予以去除。为此，在第二个90°脉冲之后加一个磁场梯度脉冲，或按一定规则改变第二、第三个90°脉冲的相位。

在上述脉冲序列中，t_1及t_2仍为两个逐渐加长的时间变量，经两次傅里叶变换，得到二维谱。τ_m称为混合时间，是选取的某一时间定值，如τ_m太短，交叉弛豫发生的少，M_{Z_X}还没有长起来；如τ_m太长，M_{Z_X}经弛豫又衰减太多了。因此τ_m选取的合适与否，决定了NOESY结果的好坏。由于这个原因，NOESY实验比前述的COSY等二维谱难作。

由前面NOE的讨论（2.7.2）可知，对于同核体系，$\omega\tau_c$对于NOE的符号及绝对值均起决定性作用，此处ω是核磁共振谱仪的工作频率，τ_c为样品分子的相关时间，它描述样品分子在溶液中翻滚的快慢。样品分子量大，翻滚慢，对蛋白质分子可达10^7Hz；样品分子量小，在非粘性溶剂中时，翻滚速度可高至10^{11}Hz[18]。因此τ_m的选择和样品分子量、溶剂、谱仪的工作频率都有关系，一般需进行摸索。

从前述的脉冲序列我们知道，在τ_m时间间隔内进行了交叉弛豫，最后得到NOESY。如果是在τ_m内进行化学交换，最后则得到化学交换谱，脉冲序列则都是一样的。

在作NOESY的时候，一个重要的问题则是要去除耦合的影响，使NOESY的交叉峰尽可能仅反映核间的NOE作用。消除耦合的影响系由改进脉冲序列及相循环来完成，本书对此不再讨论，有兴趣的读者可参考文献［G1］。

NOESY可以相敏的方式表示，即作相敏NOESY。此时图中的相关峰有正峰和负峰，分别表示正的NOE和负的NOE。另外，对于大分子的化合物来说，相敏NOESY图面干净得多。

NOESY或相敏NOESY的外观与COSY类似，其差别仅在于对角线的交叉峰不是表示的耦合关系而是NOE关系。

4.7.2 COCONOSY

COCONOSY是组合的COSY-NOESY（combined COSY-NOESY）的简称。

COSY和NOESY的结合，可以完成对肽类分子氨基酸残基序列的指认，得到其二级结构的信息（参阅4.12.5）。当对生物分子分别进行COSY和NOESY采样时，可能

费时较长，若生物分子稳定性不是太高，样品可能会有一些变化。另一方面，COSY 和 NOESY 的脉冲序列的前半部是相同的，因此若我们采用图 4.56（C）所示的脉冲序列，即在 t_1 结束时的第二个 90°脉冲之后进行 COSY 的采样，另一方面，经 t_m 的时间间隔（为选定的某固定值），施加第三个 90°脉冲，用另一数据系统进行 NOESY 的采样，这样就同时完成了 COSY 和 NOESY 的实验 从图 4.56（A），（B）和（C）的对比可知，节省了实验时间，而且 COSY 和 NOESY 完全是同时进行的，实验条件完全是相同的：包括温度，pH，谱图的分辨率，活泼氢的氘代程度，样品的变化等。

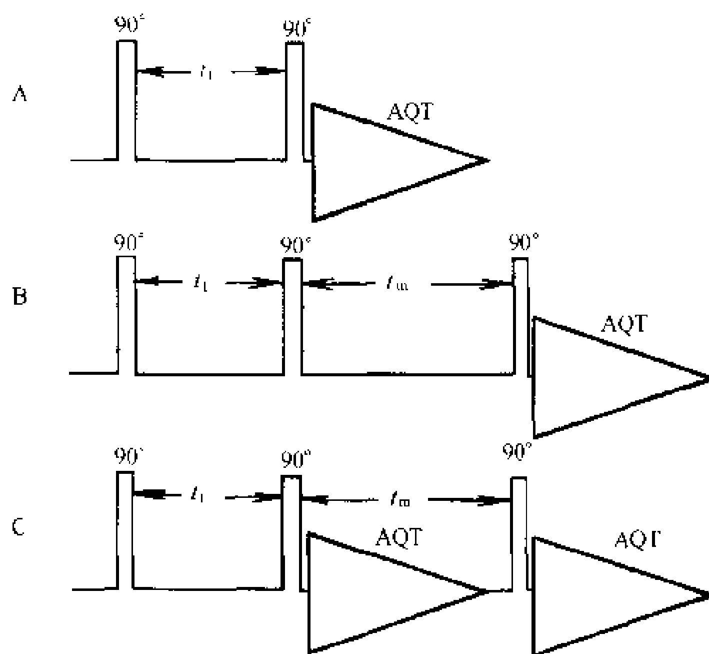


图 4.56 COSY（A），NOESY（B）和 COCONOSY（C）的脉冲序列

4.7.3 ROESY

ROESY 是旋转坐标系中的 NOESY（rotating frame Overhauser effect spectroscopy）的缩写。

由前面 NOE 的讨论（2.7.2）可知，当 $\omega\tau_c \cong 1.12$ 时，NOE 的增益为零，因此从 NOESY 就得不到交叉峰。这种情况往往对应于中等大小的分子，而这正是我们感兴趣的研究对象。此时，测定在旋转坐标系中的 NOESY，则是一种理想的解决方法。

首先让我们复习一下自旋锁定（4.1.5），特别是其中二旋体系自旋锁定的讨论。为对 ROESY 有一个更深入的了解，我们进一步作如下的分析。

我们从宏观磁化矢量的最基本概念开始。当应用一个 $90°_{x'}$ 脉冲时，$\boldsymbol{M}_0$ 从 z 轴转到 y' 轴，产生横向磁化矢量。由于每条核磁共振谱线都对应一个宏观磁化矢量，因而在 $90°_x$ 脉冲之后，每个横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上有不同的进动频率 $\nu_i - \nu_0$。ν_i 为第 i 种原子核的共振频率，ν_0 为旋转坐标系相对于实验室坐标系的旋转频率。此时如果沿着 y' 轴加一个 $\boldsymbol{B}_1$，则对每一个磁化矢量有一个有效场（参阅 1.4.2）：

$$\boldsymbol{B}_{\mathrm{eff}_i} = [4\pi^2 (\nu_i - \nu_0)^2 \boldsymbol{k} / \gamma^2 + \boldsymbol{B}_1^2]^{1/2} \tag{4-42}$$

式中　$\boldsymbol{B}_{\mathrm{eff}_i}$为对$i$种原子核的磁化矢量的有效场；

γ为磁旋比；

其他参数上面已叙述。

当$\gamma B_1/2\pi \gg (\nu_i - \nu_0)$时，我们认为，所有的横向磁化矢量均被“锁定”在$y'$轴上。事实上，在ROESY实验中，我们应用的$B_1$并未能满足$\gamma B_1/2\pi \gg (\nu_i - \nu_0)$的条件，因此各$\boldsymbol{B}_{\mathrm{eff}_i}$和$y'$轴构成一个小的夹角。此夹角的数值决定于$\nu_i - \nu_0$，也就是说，实际情况和4.1.5中所说的自旋锁定有一些偏差。我们可以这样来理解：在目前（现实）的条件下，各磁化矢量的“主体分量”是自旋锁定的，它们之间发生在旋转坐标系中的交叉弛豫，亦即NOE作用。另一小的，与“主体分量”垂直的分量则迅速地“去相”(dephase)，因而可以忽略。

ROESY的脉冲序列如图4.57所示。

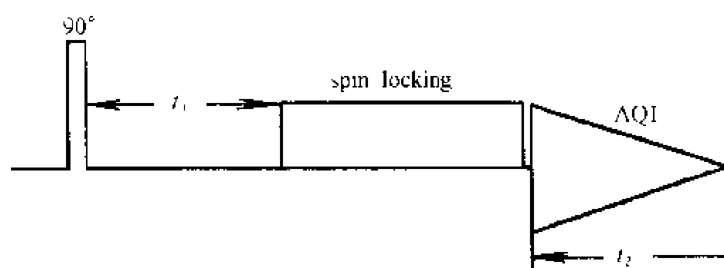


图4.57　ROESY的脉冲序列

ROESY脉冲序列的原理是容易理解的。90°脉冲产生横向磁化矢量，由此开始t_1。和别的二维谱一样，t_1是个逐渐增长的时间，即它是一个时间变量。在t_1的时间内完成各个横向磁化矢量的频率标记。在自旋锁定期间则发生锁定于y'轴上的交叉弛豫，即发生旋转坐标系中的NOE。至于在t_2的采样，与其它二维谱是完全一样的。

在ROESY中，有如下的表达式[62]，请读者和式（2-39）到（2-42）相对比

$$W_1 = \frac{3}{40}\frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \tau_c}{r^6}\left(\frac{1}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{1}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right) \tag{4-43}$$

$$W_0 = \frac{3}{40}\frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \tau_c}{r^6}\left(\frac{1}{3} + \frac{1}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right) \tag{4-44}$$

$$W_2 = \frac{3}{40}\frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \tau_c}{r^6}\left(3 + \frac{4}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{1}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right) \tag{4-45}$$

$$W_2 - W_0 = \frac{\gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \tau_c}{10 r^6}\left(2 + \frac{3}{1+\omega^2\tau_c^2}\right) \tag{4-46}$$

这里特别要注意最后一个式子，即式（4-46），它说明ROESY实验中，不会出现零数值。

从图4.58我们可以了解NOESY和ROESY的差别：在ROESY中不会出现相关峰强度为零的情况；在靠近极端条件($\omega\tau_c \to 0$或$\omega\tau_c \to \infty$)时，NOESY交叉峰的强度大些。

另需补充的是，ROESY早期曾叫CAMELSPIN，它是cross-relaxation appropriate for minimolecules emulated by locked spins的缩写。

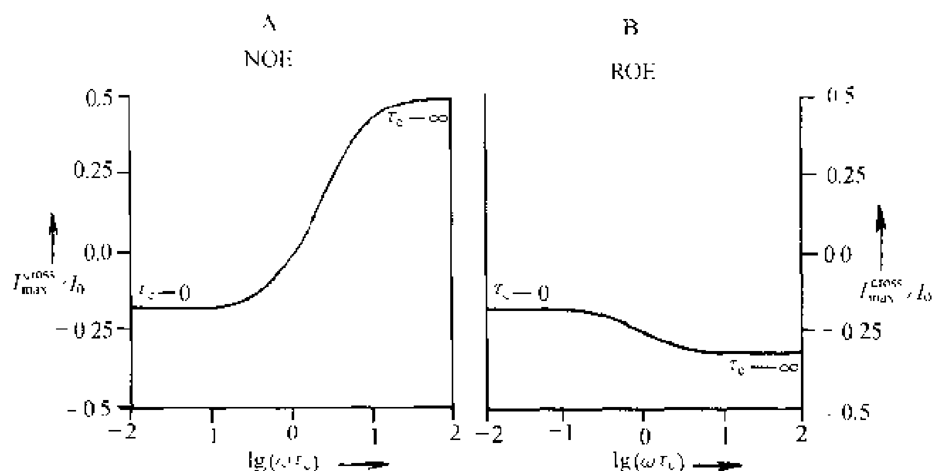


图 4.58 交叉峰强度与对角线峰强度比与 $\omega\tau_c$ 的关系

(A) NOESY (B) ROESY

4.7.4 HOESY

HOESY 是异核 NOE 谱的缩写（heteronuclear NOE spectroscopy）的缩写。

HOESY 和 NOESY 是相近的，只不过后者找出空间位置相近的氢核，前者则是找出空间位置相近的两个种类不同的核。

HOESY 的脉冲序列如图 4.59 所示。

该脉冲序列的原理可叙述如下：90°脉冲产生氢核的横向磁化矢量，随即开始 t_1。在 t_1 的中点对^{13}C 施加一个 180°脉冲，因而到 t_1 的终点，该横向磁化矢量受化学位移所调制（参阅 4.5.1 中的图 4.41）；因 J 引起的磁化矢量的分裂则重聚焦。对^{1}H 的第二个 90°脉冲使^{1}H 的横向磁化矢量产生纵向分量。在 τ_m 发生氢核和^{13}C 核的交叉弛豫，即 NOE。此时的情况和 NOESY 中 τ_m 所发生的完全类似，差别仅在于 NOESY 中是同核 NOE 而现在是异核 NOE。对^{13}C 核的 90°脉冲将^{13}C 核的纵向磁化矢量转成可检测的横向磁化矢量，而这个^{13}C 的信号是关联于与它有 NOE 作用的氢核的。

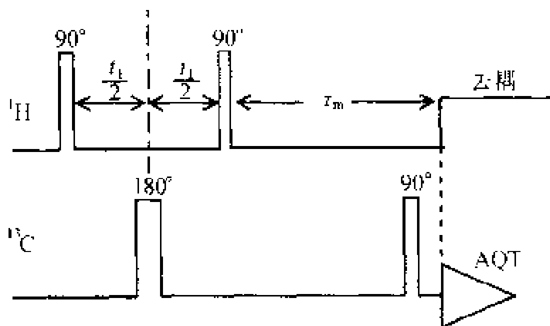


图 4.59 HOESY 的脉冲序列

HOESY 的谱图则与H,C -COSY 相似，差别在于后者的交叉峰反映的是^{13}C 与^{1}H 之间的键连耦合关系，而 HOESY 的交叉峰则反映的^{13}C 和^{1}H 之间的 NOE 关系，即它们在空间的距离是相近的。

4.8 接力类位移相关谱和总相关谱

前面已讨论的 J 分辨谱、异核位移相关谱、同核位移相关谱和 NOE 类二维谱，已经反映了各种相关的类型。现在所讨论的接力类位移相关谱则是位移相关谱的延伸。作

为同核体系，延伸到整个自旋体系则是总相关谱。

下面我们分别进行讨论。

4.8.1 RCOSY

RCOSY 是接力的同核位移相关谱（relayed COSY）的缩写。

RCOSY 把 COSY 的相关延伸下去。以 AMX 体系为例，存在着 J_{AM}和 J_{MX}，J_{AX}则为零。在常规的 COSY 谱中，存在着 A-M 和 M-X 的相关峰。因 $J_{AX}=0$，因而没有 A-X 的相关峰。

今假设在样品中另有一个 A′M′X′体系。该体系中 $J_{A'M'}$，$J_{M'X'}$不为零，$J_{A'X'}$仍为零，类似地在 COSY 中有 A′-M′和 M′-X′的相关峰，而无 A′-X′的相关峰。

设 M 和 M′的化学位移偶然重合，按照 COSY 谱，我们就无法确定连接顺序是 A-M（M′）-X 还是 A-M（M′）-X′。这种情况如图 4.60 所示。

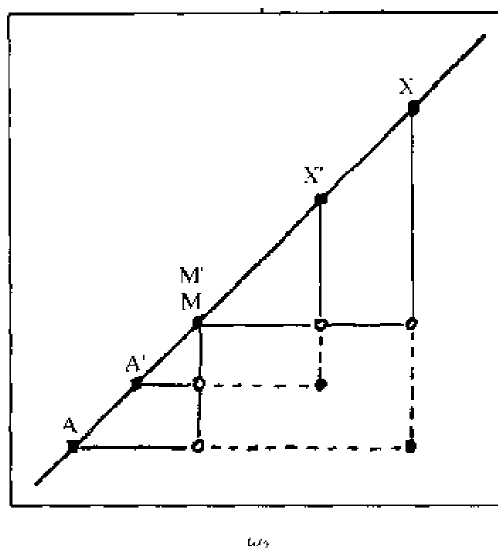


图 4.60 接力相关谱的作用
■ 对角线峰
○ COSY 中的相关峰
● RCOSY 附加的相关峰

从图 4.60 可知，用 COSY 不能确定连接顺序，若再附加 RCOSY 的相关峰，问题则迎刃而解。在 RCOSY 中，M 和 M′能在中间起一个传递作用，因而能确认 A-X、A′-X′的相关。

RCOSY 的脉冲序列如图 4.61 所示。

对比图 4.61 和 COSY 的脉冲序列，我们可知 COSY 的第二个 90°脉冲被 90°、Δ/2、180°、Δ/2、90°脉冲序列所取代。

图 4.61 所示脉冲序列的原理可以用乘积算符的理论处理，但此时为三旋体系，较本书附录 1 中所讨论的二旋体系要复杂得多。现仅作一定性的解释。脉冲序列的第一个 90°脉冲产生 A 核的横向磁化矢量，经 t_1 及第二个 90°脉冲，有了 A 到 M 的相干转移（至此与 COSY 相同）。Δ/2，180°，Δ/2 时，因中间 180°脉冲的作用，化学位

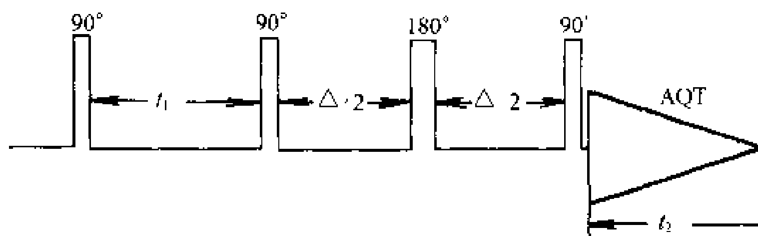


图 4.61 RCOSY 的脉冲序列

移重聚焦，耦合发展，传递到 X 核。以后再经第三个 90°脉冲，产生可检测分量

接力相关峰的强度正比于 $\sin(\pi J_{AM}\Delta)\sin(\pi J_{MX}\Delta)\exp(-\Delta/T_2)$，Δ 太短对相

干传递不利，Δ太大，横向弛豫则使信号衰减，因而Δ应取一个合适的长度，一般取3.2至4倍J_{max}的倒数。

Δ/2，180°，Δ/2可再次重复使用，这时就是双接力COSY，简写为2RCOSY．多次使用则是多级（multistep）RCOSY，其相干传递将更长，但是灵敏度随之急剧下降，因而一般不采用多级接力而采用后面所讨论的总相关谱。

总体上讲，接力相关谱应用不多，因为总相关谱应用多。如果改变总相关谱中的等频混合的时间，则可得到相应于不同接力程度的相关谱。

4.8.2 异核接力相关谱

鉴定有机化合物的结构的核心是确定碳原子的连接关系。从这个角度来看，2D INADEQUATE（4.9.1）是最有吸引力的，它直接确定碳原子的连接顺序。但2D INADEQUATE是测定^{13}C-^{13}C的耦合，而两个^{13}C核相邻的几率是1/10000！，因而信噪比很低，如不采用特殊手段需使用大量样品及长时间累加。如果我们用COSY和H，C-COSY的组合，也能找到碳原子之间的连接关系，但这需要两个实验。异核接力相关谱（heteronuclear relayed COSY）是确定碳原子连接关系的一种有用实验，它比2D INADEQUATE灵敏度高；相比于COSY加H,C -COSY，它是用一个实验来确定碳原子的连接关系。

异核接力相关谱最简单的脉冲序列如图4.62所示。

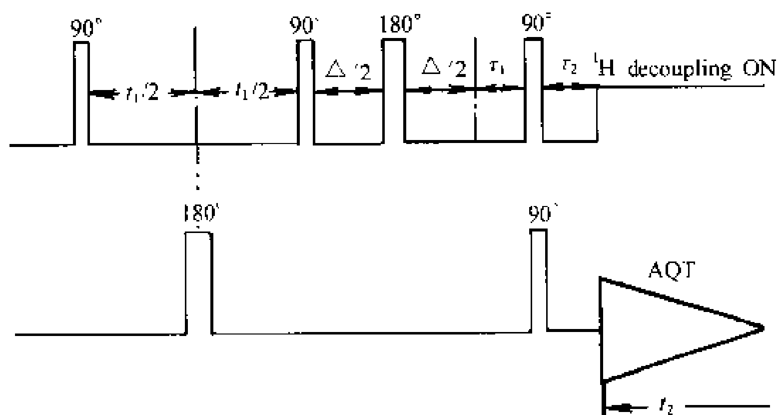


图4.62 异核接力相关谱的脉冲序列

图4.62所示的脉冲序列的原理是容易理解的。我们与异核位移相关谱的脉冲序列图4.41对比可知，图4.62的前半部和后半部加起来和图4.41是一样的，其间的参数（τ_1，τ_2）也是相同的。图4.62仅是把图4.41的中间插入了90°、Δ/2、180°、Δ/2序列，这正是接力所必需的。

异核接力位移相关谱的作用为在 $\overset{H_A}{\underset{|}{}}\!-C_A-\overset{H_B}{C_B}$ 的结构单元中产生$H_A \rightarrow H_B \rightarrow C_B$及$H_B \rightarrow H_A \rightarrow C_A$的传递作用。可用图4.63表示出来。

从图4.63可知，以$\delta(C_A)$、$\delta(C_B)$为横坐标值，$\delta(H_A)$、$\delta(H_B)$为纵坐标值所相交的空心圆圈（表示直接相连的异核相关）和实心圆圈（表示经接力的、间接相连的异核相

关）构成一个矩形，它表明该结构单元的存在。

从这样的一个个矩形，我们可以扩大结构单元的范围，逐渐推出化合物的结构。这个过程可用图 4.64 来说明。

图 4.64 实际上是图 4.63 的延伸和组合。因为从一个上述的矩形可以找出两个相连的碳原子。继续下去，则逐步找到了四个碳原子的连接关系。

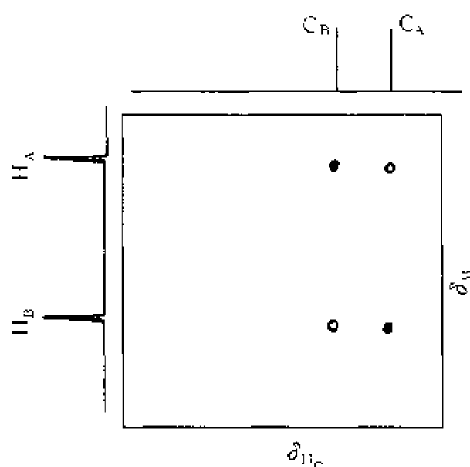


图 4.63 异核接力相关谱（基本单元）
○ 无接力的异核位移相关谱
● 有接力的异核（长程）位移相关谱

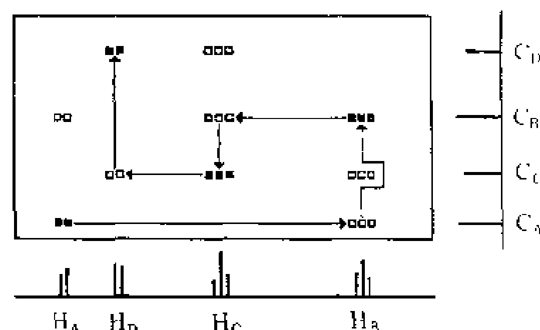


图 4.64 用异核接力相关谱确定碳原子的连接顺序[15]
■ 无接力的异核位移相关峰
□ 有接力的异核位移相关峰

4.8.3 总相关谱

从前面的 RCOSY 的讨论可知，如果在脉冲序列中增加接力的级数，耦合相关的传递将逐渐增加。从理论上讲，如果级数增加到足够多，将显示自旋体系内全部相关峰。但前面已讲过，随着接力级数的增加，灵敏度下降很快，因而必须采用新的途径。

显而易见，从某一个氢核的谱峰出发，能找到与它处于同一耦合体系的所有氢核谱峰的相关峰（尽管所讨论的氢核和若干氢核之间的耦合常数可能为零），这样的二维谱是很有用的。Braunschweiler 和 Ernst 发表论文，就其脉冲序列的功能，将所得的二维谱命名为总相关谱（total correlation spectroscopy），提出 TOCSY 的命名[3]。其后 Bax 和 Davis 发表论文，实现同核的 Hartmann-Hahn 的交叉极化，得到同核 Hartmann-Hahn 谱（homonuclear Hartmann-Hahn spectroscopy），简称 HOHAHA[2]。他们也指出：HOHAHA 紧密相关于 TOCSY，因此在一般的综述文献中，常称为 TOSCY 或 HOHAHA。由于这两篇论文的讨论角度有所不同，我们在下面仍分别讨论 TOSCY 和 HOHAHA。读者在阅读下面内容之前，请先参阅本书 4.1.6 等频混合。

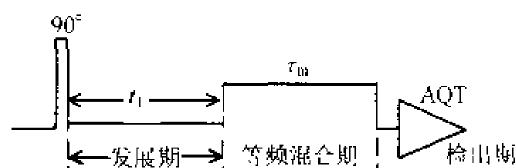


图 4.65 TOCSY 脉冲序列

1. TOCSY

TOCSY 的脉冲序列如图 4.65 所示。

图 4.65 的机理可以解释如下。

90°脉冲之后开始发展期，各个横向磁化

矢量以固有的偏置（$\nu_i - \nu_0$）在 $x'y'$ 平面上自由进动，因而起了自旋标记的作用 此处 ν_i 为第 i 种原子核的共振频率，ν_0 为旋转坐标系相对于实验室坐标系的旋转频率 在这个发展期内，相互间是弱耦合作用，可以认为是“单个自旋模式”（single spin modes）作为发展期来看，TOCSY 和前面所讨论的多种二维谱是一样的。

等频混合期则是 TOCSY 所特有的。在图 4.65 中并未画出具体的脉冲序列，因为在 TOCSY 的原始文献[3]中提出了四种可应用的脉冲序列。其中较简单的两种为反复的、等时距的四个 180°$_x$ 脉冲或 180°$_x$，180°$_y$，180°$_{-y}$，180°$_{-x}$ 的脉冲。在等频混合期内，化学位移的差别，即（$\nu_i - \nu_0$）被暂时去除。因而相互间是强耦合作用。此时哈密顿（Hamilton）算符只剩下耦合作用的这一项。在强耦合作用下，单个自旋模式已不复存在，而是“集体自旋模式”（collective spin modes）。当等频混合期较短时，如短于 20ms，耦合作用传给直接耦合的核。当等频混合期加长，例如 50 到 100ms，耦合作用则传递到整个自旋体系。

在检出期（t_2）又回到弱耦合作用，化学位移和耦合常数都起作用。

从功能来看，TOCSY 谱是从 COSY 往 RCOSY 的进一步延伸。从任一谱峰出发，可以找到好几个相关峰，它们表示与该氢核均处于同一个自旋体系。

2.HOHAHA

最先提出的 HOHAHA 脉冲序列如图 4.66 所示[1]。

图 4.66 所示脉冲序列的机理可以讨论如下。

90°脉冲之后，开始 t_1，在此期间起到自旋标记作用，在自旋锁定期间则进行同核 Hartmann-Hahn 匹配下的交叉极化（参阅 4.1.6），也即是进行了等频混合。以后是 t_2（检出期）。

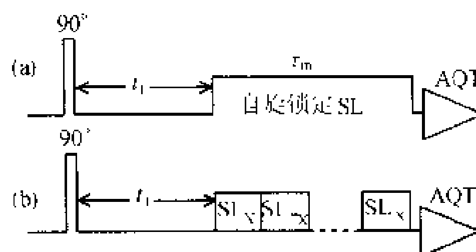


图 4.66 HOHAHA 的脉冲序列
（a）固定相位自旋锁定
（b）更迭相位自旋锁定

这里我们说明一下，虽然 ROESY 的脉冲序列似乎与图 4.66（a）相似，但实际上在 HOHAHA 实验中，自旋锁定场的强度较 ROESY 要大得多。

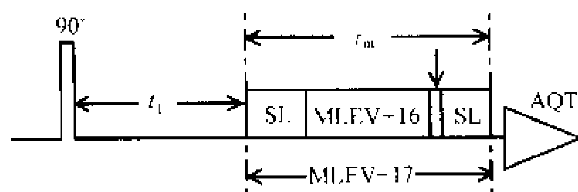


图 4.67 HOHAHA 的改进脉冲序列

采用更迭相位的自旋锁定（图 4.66 b），可以加大 HOHAHA 实验的有效谱宽，但即使如此，谱宽仍不理想，因而 HOHAHA 实验现采用 MLEV（Malcom Levitt）-17 序列，如图 4.67 所示。

有了图 4.66 的基础，我们只需解释图 4.67 中 τ_m 这一段就可以了，因为仅是 MLEV-17 取代了原来的自旋锁定. MLEV-17 是由 MLEV-16 增加一个未补偿的 180° 脉冲（图 4.67 中箭头所示）及在混合期的头尾各增加一个“修整”（trim）脉冲而成的

(图中注 SL 处)。

我们先看一下什么是 MLEV-16 序列或 MLEV-16 循环 (cycle)。MLEV-16 由下列组合脉冲 (composite pulse) 的整数倍循环而成。它们是:

ABBA　　BBAA　　BAAB　　AABB

其中: $A = 90°_{-y} \quad -180°_{x} - 90°_{-y}$

$B = 90°_{y} \quad -180°_{-x} \quad -90°_{y}$, 均为组合脉冲。

所谓组合脉冲是由几个接连的脉冲来代替一个脉冲, 其优点是克服脉冲的不完美性, 即使之能精确地完成脉冲应转动的角度。常用的组合脉冲为"夹心面包"式。如 A: $90°_{-y} - 180°_{x} - 90°_{-y}$。实则是相当于 $180°_{x}$ 的组合脉冲。为简化起见, 读者可设想磁化矢量起于 z 轴, $180°_{x}$ 应将它转到 $-z$ 轴, 而 $90°_{-y}$, $180°_{x}$, $90°_{-y}$则是把 z 轴上的磁化矢量顺次转到 $+x'$, $+x'$, $-z$ 轴, 最后结束的位置与直接 $180°_{x}$ 的转动相同。从上述可知, 当采用 MLEV-16 时, 图 4.67 与图 4.66 是相似的。

MLEV-17 是对 MLEV-16 的改进, 两端的"修整"脉冲是用于混合期的首尾, 使任何不平行于 x'轴的磁化矢量散焦 (defocus), 因而所得二维谱较易得到吸收型峰形。在 MLEV-16 循环后所加的一个未补偿的 180°脉冲则为防止 MLEV-16 循环时相的误差的积累。

与前面 TOCSY 的讨论相同, 当 τ_m 逐渐增大时, 耦合作用的传递就逐渐变远。HOHAHA 谱的外观和 TOCSY 是一样的。

4.9 多量子二维核磁共振谱

通常的一维核磁共振实验只能检测 $\Delta m = \pm 1$ 的单量子跃迁。采用特定的脉冲序列可以检出多量子跃迁, 得到多量子跃迁的二维谱, 提供重要信息。

4.9.1 2D INADEQUATE

INADEQUATE (incredible natural abundance double quantum transfer experiment) 是确定碳原子连接顺序的实验[19]。

从鉴定有机化合物结构的观点来看, 用实验直接确定碳原子的连接顺序是最富吸引力的方法。前面已讨论过的 COSY 加上H,C -COSY, 可以找出碳原子的相互连接关系, 但这需要完成两个实验, 且当连接链中存在季碳原子时, 会产生困难。用异核接力相关谱也可以找出碳原子的连接顺序, 但接力的传递未见得完全。因此从方法学的角度来看, INADEQUATE, 特别是 2D INADEQUATE 是最理想的方法。INADEQUATE 通过^{13}C-^{13}C 的耦合从而找到它们之间的连接关系。^{13}C 同位素的天然丰度只有 1.1%, 两个^{13}C 核相连的几率就只有万分之一了。这也就是说 INADEQUATE 实验的灵敏度很低, 但随着核磁共振波谱仪频率的提高, 探头的改进, 新的实验手段的引入 (如采用魔角旋转, 参阅 9.3.3), 对样品量及累加时间的要求会大大降低。

从上述分析也就可以知道, 完成 INADEQUATE 的关键就是抑制掉单个^{13}C (无 ^{13}C-^{13}C 耦合) 的信号。

由于^{13}C 同位素丰度很低, 三个^{13}C 核相耦合的几率极低, 因此在考虑^{13}C 的耦合体

系时，我们只考虑二自旋体系（AX 或 AB 体系）。

INADEQUATE 的脉冲序列如图 4.68 所示。

该脉冲序列中，τ 和 Δ 分别为两个时间间隔。90°（φ）为一个“读出”（read）脉冲。AQT（ψ）表示采样时接收器遵从特定的参考相位 ψ。φ 和 ψ 是相关联的，它们按表 4.1 逐次变化。

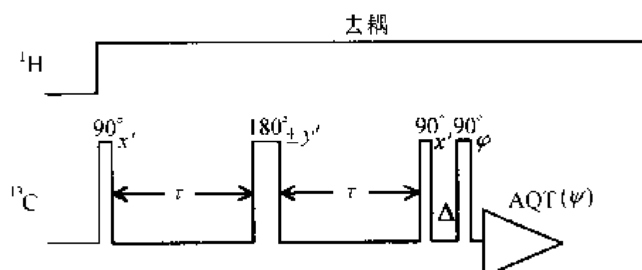


图 4.68 INADEQUATE 的脉冲序列

表 4.1 读出脉冲相位 φ 和接收器相位 ψ 及三种信号的相位的比较

φ	S_0	S_1	S_2	ψ
$+x$	$-y$	$+x$	$+x$	$+x$
$+y$	$+x$	$+y$	$-y$	$-y$
$-x$	$+y$	$+x$	$-x$	$-x$
$-y$	x	$+y$	$+y$	$+y$

关于 INADEQUATE 脉冲序列的原理，应该用密度矩阵的方法讨论。在这里我们仅就该脉冲序列作一定的说明，尤其是在这里阐述关于相循环的概念。

首先需说明的是，在作此实验时，对 ^1H 进行宽带去耦，所以碳的谱线不被氢核耦合裂分。

$90^{\circ}_{x'}-\tau-180^{\circ}_{y'}-\tau-90^{\circ}_{x'}$ 产生两种信号：S_0 和 S_2。S_0 来自无耦合的 ^{13}C 核。第一个 $90^{\circ}_{x'}$ 脉冲，使 ^{13}C 核的磁化矢量从 z 轴转到 y' 轴。设旋转坐标系的旋转角速度等于 ^{13}C 核的化学位移值，在 $90^{\circ}_{x'}$ 脉冲之后，该磁化矢量将沿着 y' 轴方向。$\tau-180^{\circ}-\tau$ 可使化学位移重聚焦并克服磁场不均匀性的影响（参阅 4.1.2）。第二个 $90^{\circ}_{x'}$ 脉冲使该磁化矢量转到 $-z$ 轴方向。按表 4.1，当读出脉冲的相位 φ 按 $+x$，$+y$，$-x$，$-y$ 变化时，S_0 的相位分别为 $-y$，$+x$，$+y$，$-x$。需补充的是，Δ 时间间隔很短，仅为几微秒，它用于设定 φ。

经 90°，τ，180°，τ，90° 所产生的 S_2 来自分子中两个相互耦合的 ^{13}C 核，是我们所感兴趣的。S_2 表示两个耦合的 ^{13}C 核的二自旋体系 $\alpha\alpha$ 和 $\beta\beta$ 能级的相干性，因此称为双量子相干性（double-quantum coherence）；经过读出脉冲 90°（φ）的作用，S_2 成为一个可检测信号。

由 S_2 产生的信号比 S_0 要弱得多（相距两个数量级），因此必须把 S_0 的信号抑制掉，这是 INADEQUATE 实验成功的关键。抑制 S_0 的信号则是通过相循环完成的。

接收器（检测器）的相位 ψ 是与读出脉冲的相位 φ 相匹配的。当 φ 分别沿 $+x$，

$+y$，$-x$，$-y$时，相应地 ψ 分别沿 $+x$，$-y$，$-x$，$+y$ 的方向，这正是 S_2 产生的信号的相位，因而被检测出来。S_0 的信号的相位与 ψ 的相位不同，因而被抑制掉。

当 φ 依次取 $+x$，$+y$，$-x$，$-y$ 的方向时，从 z 轴往 $x'y'$ 平面看，这是按反时针方向旋转的。相应地，S_0 的信号沿 $-y$，$+x$，$+y$，$-x$，也是按反时针方向旋转的。与此同时，ψ 和 S_2 的信号则是沿顺时针方向旋转的（见表 4.1），因而 S_2 的信号可完全和 S_0 的信号分开。

由于 S_0 比 S_2 的信号强两个数量级，而脉冲的不准确性又不能完全避免，因此会产生虚假信号 S_1，应将它也去除掉。图 4.68 中 180°脉冲采用 $180°_{\pm y'}$，再加上相循环，由此可去掉 S_1。

为达到双量子相干性的最大传递，要求时间间隔 τ 满足关系式：

$$\tau = (2n+1)/4\,{}^1J_{CC} \tag{4-47}$$

式中 $n=0$，1，2，3……。为减少横向弛豫的影响，实验中一般取 $n=0$。${}^1J_{CC}$ 为相邻的两个 ${}^{13}C$ 核之间的耦合常数，对饱和化合物，${}^1J$ 约为 30Hz，故 τ 值约为 8ms。

用图 4.68 的脉冲序列，得到一维的 INADEQUATE 谱，即显示碳－碳耦合裂分的碳谱。若某两个碳原子的谱线簇含有相同的裂分间距，这表明它们具有相同的耦合常数，即它们是相连的。

这样的一维 INADEQUATE 谱存在着下述缺点：

1）当化合物全去耦碳谱谱线靠近时，显示碳－碳耦合裂分的一维 INADEQUATE 谱谱线相互重叠，不易相互分辨，从 ${}^1J_{CC}$ 来确定相邻碳原子比较困难。

2）一个碳原子和几个碳原子相连，其 ${}^1J$ 不等，为找出两两相邻的碳原子，需要分辨率很高。

3）要求较好地抑制 S_0 信号。

二维 INADEQUATE 则可克服上述缺点。它所用的脉冲序列仅和图 4.68 有一点差别：把 Δ 变成了 t_1。经 t_1 的作用，产生了相互连接的碳原子的相关。

δ-维生素 E（C4-3）的 2D INADEQUATE 谱如图 4.69 所示[20]。

2D INADEQUATE 谱的 F_2 方向是碳谱，F_1 方向是双量子频率。该频率正比于相互耦合的一对碳原子的化学位移的平均值。在 2D INADEQUATE 谱中有一条 $\omega_1=2\omega_2$ 的准对角线（pseudo diagonal）。所有耦合的（相邻的）一对碳-13 核，在同一水平线上（ω_1 相同），左右对称地处于准对角线的两侧且 ω_2 分别等于它们的 δ 值处有相关峰。据此可以找出相邻的两碳原子，进而可以连出整个分子的碳原子骨架。

化合物（C4-3）的侧链有 16 个碳原子，ω_2 的方向高场区谱峰密集，因而要从图 4.69 连出整个分子的骨架有困难，但确定苯环碳原子的连接顺序是容易完成的。也可清楚地看到苯环上的甲基具有最低的 δ 值，这是有些出人意料的结果。

4.9.2 ${}^1H$ 的二维双量子核磁共振谱

所用脉冲序列与前述的 2D INADEQUATE 的脉冲序列相似。当然，把对 ${}^{13}C$ 改为对 ${}^1H$，${}^1J_{CC}$ 值更换为 ${}^3J_{HH}$ 值，原来对 ${}^1H$ 的去耦则去掉。

这样所得的 ${}^1H$ 二维双量子谱与前述的 2D INADEQUATE 谱类似：ω_2 方向为化学

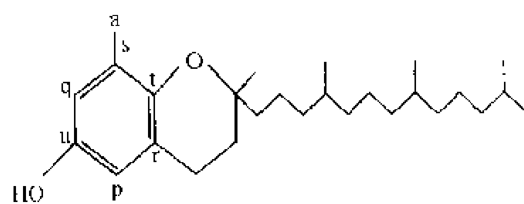


图 4.69　δ-VE 的 2D INADEQUATE 谱

位移，现为^{1}H核的化学位移；ω_1方向仍为双量子频率。从准对角线两侧对称分布的一对相关峰分别往ω_2维方向作垂线，可找到两种氢核的峰组，它们之间是存在^3J耦合作用的，即这两种氢核是邻碳上的氢。

这样的二维双量子谱较COSY有如下的优点：

1. 无对角线峰，图面干净，不存在对角线峰掩盖邻近的相关峰的问题。

2. 二维双量子谱除显示^3J耦合的相关之外，还反映长程耦合的相关，区分等价核的耦合体系（如AX，AX_2）[C4]。

4.10 检出^{1}H的异核位移相关谱

异核位移相关谱对于鉴定有机化合物结构是十分重要的（特别是^{1}H，^{13}C的位移相关谱）。从前面的叙述我们知道，这一类二维谱均是对异核（非氢核）进行采样的，因而灵敏度低，谱图若要有较好的信噪比S/N（signal-to-noise ratio）必须投放较多的样品，累加较长的时间。

按照文献[C4]，在一维实验中的S/N有：

$$S/N \propto N\gamma_{exc}\gamma_{det}^{3/2}B_0^{3/2}\ (NS)^{1/2}T_2/T \tag{4-48}$$

式右端中 N为在样品有效体积中的该磁性核的数目；

γ_{exc}为所激发的核的磁旋比；

γ_{det}为所检测的核的磁旋比；

B_0为磁感强度；

NS为实验时累加次数；

T_2为横向弛豫时间；

T为温度。

由此，若把^{1}H,^{13}C的位移相关谱由检测^{13}C变为检测^{1}H，S/N（也就是灵敏度）将提高到8倍，这对于减少样品用量或（和）累加次数将具有很显著的效果。

按照^{1}H与^{13}C相关的远近，这一类二维谱分为两种：第一种相应于H,C-COSY，即^{1}H和^{13}C以$^1J_{CH}$相耦合；第二种相应于长程H,C-COSY或COLOC，即^{1}H与^{13}C以$^nJ_{CH}$相耦合。

无论是H,C-COSY或长程H,C-COSY、COLOC，均是对^{13}C进行采样，而现在是对^{1}H采样，因而这样的实验通称为反转模式（inverse mode）。

4.10.1 HMQC和HSQC

HMQC［(^{1}H-detected) heteronuclear multiple-quantum coherence，（检出^{1}H的）异核多量子相干］和HSQC［(^{1}H-detected) heteronuclear single-quantum coherence，（检出^{1}H的）异核单量子相干］把^{1}H核和与其直接相连的^{13}C核关联起来，它们的作用相应于H,C-COSY。

HMQC的脉冲序列如图4.70所示。

HMQC的脉冲序列的原理，应由乘积算符的理论来解释，但用磁化矢量模型，在

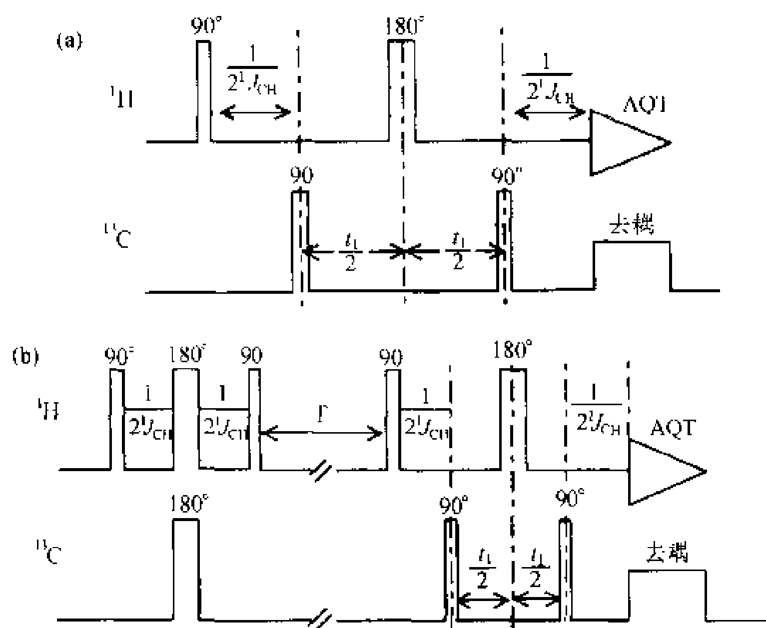


图 4.70 (a) HMQC 的基本脉冲序列
(b) 加 BIRD 的 HMQC 脉冲序列

图 4.70 (b) 中，下列三段可以解释。

1) 开始用的 BIRD 脉冲序列，它可以很有效地抑制干扰信号。

HMQC 谱显示直接相连的^{1}H 和^{13}C 相关。从同位素丰度我们知道，^{13}C 仅占 1%，^{12}C 占 99%。现在是检测^{1}H，因此与^{12}C 相连的^{1}H 的磁化矢量会在 HMQC 谱中产生强的干扰信号（在 F_2 轴的强峰位置，平行于 F_1 轴有从上到下的一整条干扰信号）。采用 BIRD 脉冲（参阅 4.1.4），与^{12}C 相连的^{1}H 的磁化矢量翻转到 $-z$ 轴方向，经 T 的时间间隔，这样的磁化矢量经纵向弛豫而大约变为零，因而干扰信号基本消失。与^{13}C 直接相连的^{1}H 的磁化矢量始终沿 z 轴方向，以后开始 HMQC 的基本脉冲序列。

2) $t_1/2$，180°，$t_1/2$ 起一个 δ 标记的作用（参阅 4.1.3 及 4.5.1），把 δ_H 和 δ_C 关联起来。

3) 在采样时对^{13}C 去耦，因而我们得到的是不被^{13}C 裂分的^{1}H 的信号。

从上面的分析可知，HMQC 谱和 H,C-COSY 谱是相应的，都表示直接相连的^{1}H 和^{13}C 的相关。二者的差别在于 HMQC 的 F_2 维是 δ_H，F_1 维是 δ_C。而 H,C-COSY 谱中 F_2 维是 δ_C，F_1 维是 δ_H。在二维谱实验中，F_2 维的分辨率比 F_1 维的分辨率好得多，因 F_2 维的分辨率决定于所用数据点的多少而 F_1 维的分辨率决定于 t_1 的数目，后者远小于前者，因此二维谱 F_1 方向的分辨率比 F_2 维要差很多。HMQC 的 F_1 维（δ_C）分辨率差是其较大的缺点，因而若是样品量较多，宜作 H,C-COSY。

除上述原因之外，在 HMQC 谱的 F_1 方向还会显示^{1}H,^{1}H 之间的耦合裂分，它进一步降低 F_1 维的分辨，也使灵敏度下降。由于这个原因，HMQC 近来常由 HSQC 所代替。

HSQC 的脉冲序列如图 4.71 所示。

HSQC 的脉冲序列可完全由磁化矢量模型解释。

该脉冲的第一部分是 INEPT，如图 4.71 所注。到 INEPT 的终点，产生极化传递、有

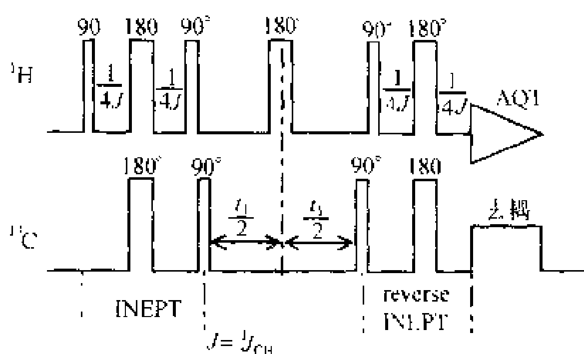


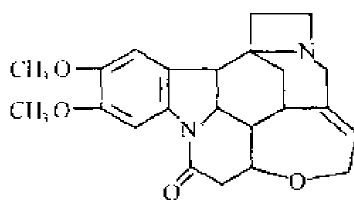
图 4.71 HSQC 脉冲序列

增强的^{13}C 磁化矢量。$t_1/2$，180°，$t_1/2$ 起 δ 标记作用。以后是一个反转的 INEPT(reverse INEPT)。^{13}C 磁化矢量再传回^{1}H 的磁化矢量。在反转的 INEPT 开始时^{1}H 的磁化矢量是沿 $\pm z$ 轴方向的，对^{1}H 的 90°脉冲，产生方向相反的一对横向磁化矢量，再经$\frac{1}{4J}$，180°(同时对^{1}H,^{13}C 核的磁化矢量作用)，$\frac{1}{4J}$，两磁化矢量重聚焦，随即进行采样。我们检出的是^{1}H 的磁化矢量，但从 t_1 的角度来看，它已受 δ_C 所调制，因而得到^{1}H 和^{13}C 的相关的信息。

在 INEPT 的终点，^{1}H 的磁化矢量已转回 $\pm z$ 轴方向，在 t_1 时，仅^{13}C 的磁化矢量在 $x'y'$ 平面，因而经 t_1 的傅里叶变换之后，在 F_1 维方向不反映^{1}H,^{1}H 之间的耦合裂分。

在 HMQC 的脉冲序列中，t_1 时^{1}H 的磁化矢量在 $x'y'$ 平面上，因而在 F_1 维方向有^{1}H,^{1}H 之间的耦合裂分。

HSQC 的具体谱图如图 4.72 所示（见下页）。



化合物（C4-7）

图 4.72 显示 Brucine（C4-7）的 HSQC 谱。brucine 的结构与 strychnine 很类似（仅在苯环上多了两个甲氧基的取代）。图 4.72 是相敏谱，正、负峰分辨清楚。从前述可知，HMQC 和 HSQC 谱除在 F_1 维可能有微小的差别之外，二者外观是很近似的。

4.10.2 HMBC

HMBC[(^{1}H-detected) heteronuclear multiple-bond correlation,(检出^{1}H 的)异核多键相关]把^{1}H 核和远程耦合的^{13}C 核关联起来，它的作用相应于长程H,C -COSY 或 COLOC。

HMBC 的基本脉冲序列如图 4.73 所示。

HMBC 的基本脉冲序列应由乘积算符的理论来加以阐明。我们现仅就两点作一说明。

1. 如前所述，$t_1/2$，180°，$t_1/2$ 是为 δ 标记。

2. 该脉冲序列的前一半，称作低通道 J 滤波（low-pass J-filter）[21]，这是一个巧妙的设计，它使与^{13}C 直接相连的^{1}H 的磁化矢量受到很强的抑制，而由$^nJ_{CH}$与^{13}C 相耦合的^{1}H 的磁化矢量有效地保留，因而在 HMBC 谱上突出长程耦合相关的信号。

为突出长程相关，在 HMBC 的基本脉冲序列之前可加一个 BIRD 脉冲序列。在该 BIRD 脉冲序列中，90°，180°，90°之间的时间间隔是 $1/(2\,^nJ_{CH})$。

图 4.74 显示了 Brucine 的 HMBC 谱（高场部分）。

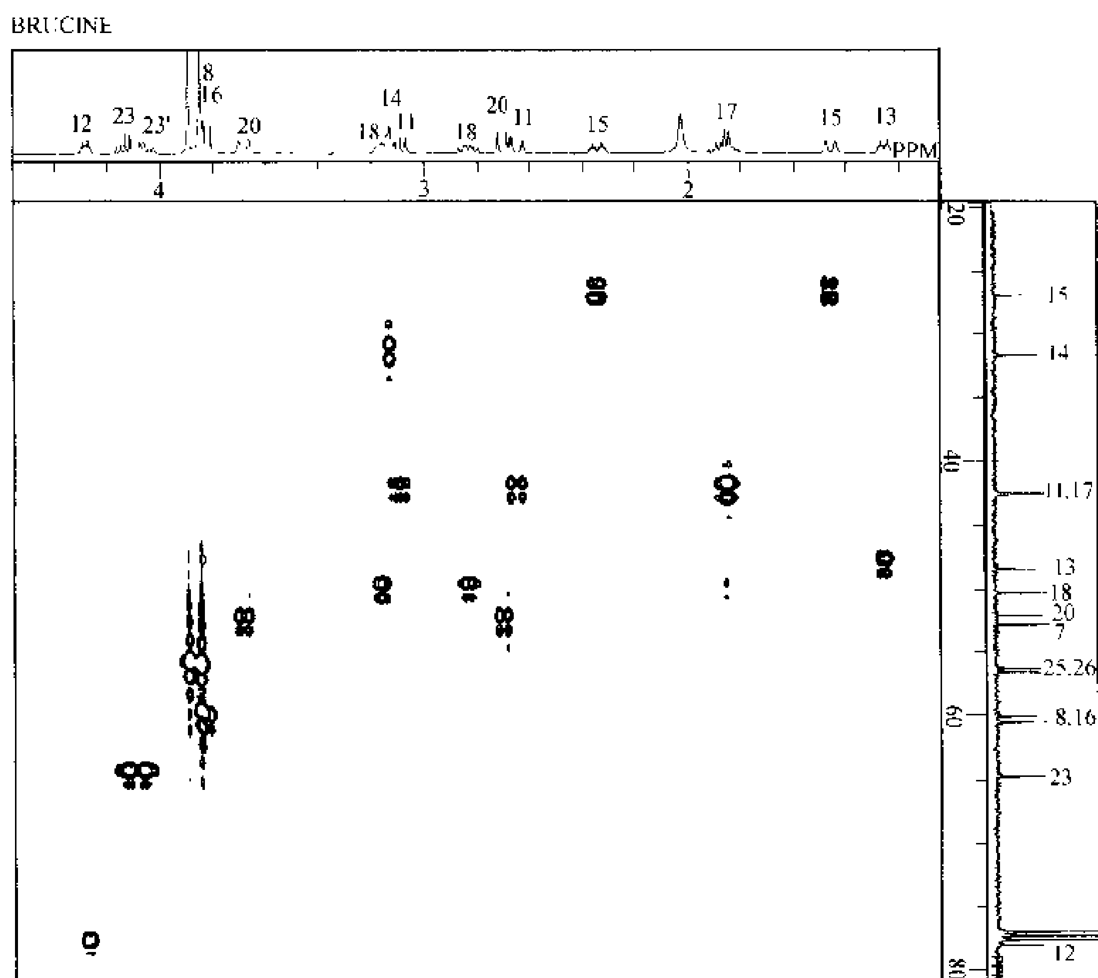


图 4.72 Brucine 的 HSQC 谱（高场部分）

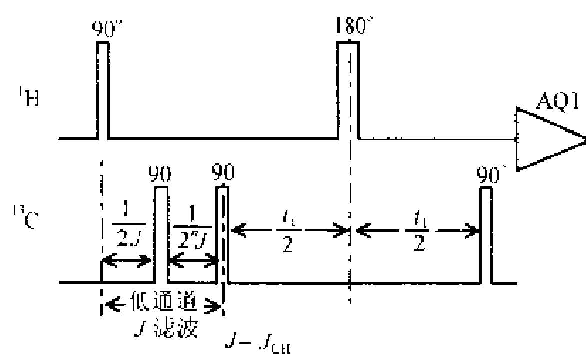


图 4.73 HMBC 的基本脉冲序列

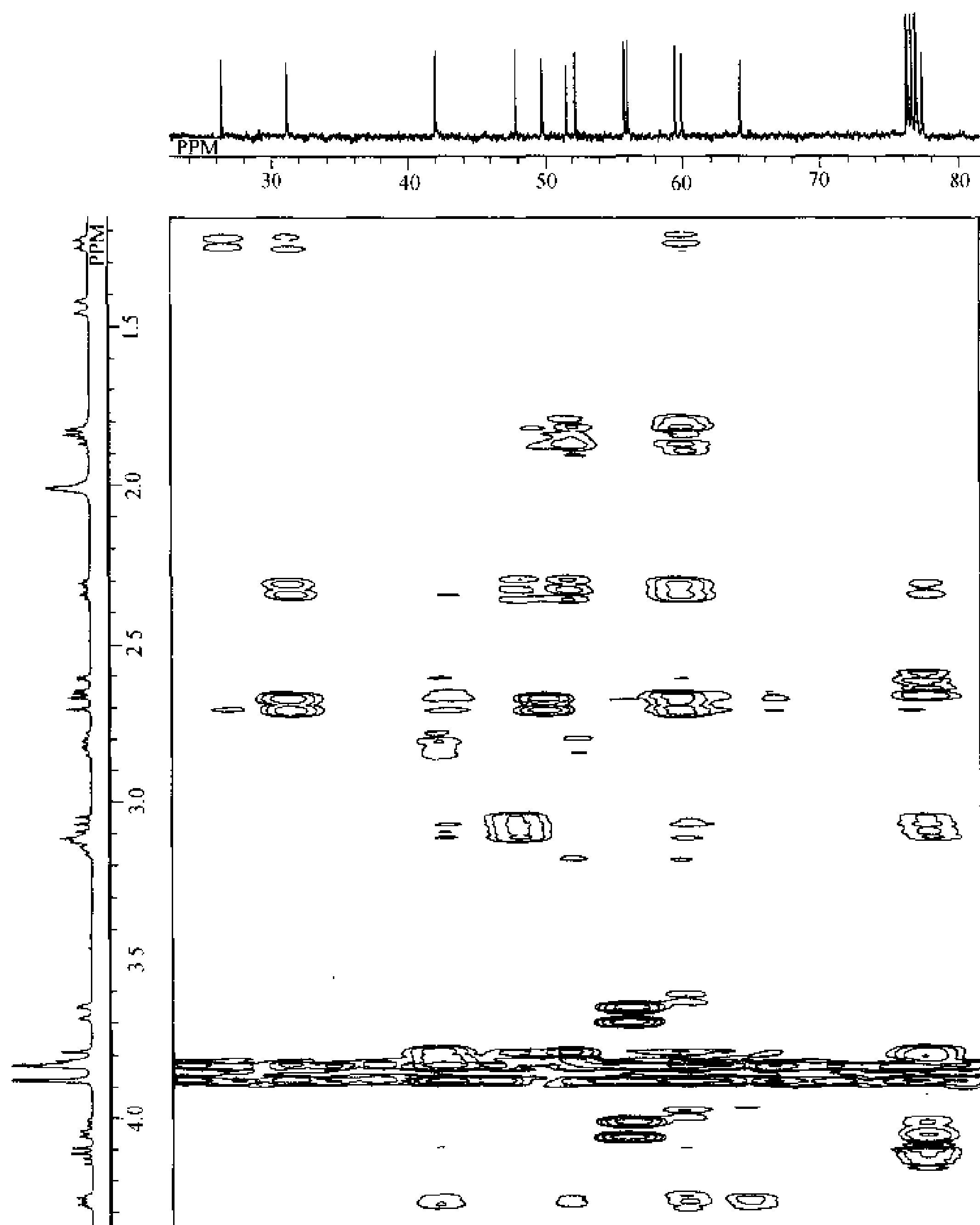


图4.74 [illegible]的HMQC谱（高场部分）

同样由于 F_1 维分辨率的考虑，如果样品量多，较宜用 COLOC 代替 HMBC

4.11 组合式的二维核磁共振谱

一般来说，一种二维核磁共振谱仅能完成一种关联（如位移相关类二维谱）或某种结果（如 J 分辨谱）。如果采用一种较长的脉冲序列，就有可能得到综合两种二维核磁共振谱的结果，姑且称为组合式的二维核磁共振谱。

现在我们以接力的H,C-COSY/HOHAHA 为例，它的脉冲序列如图 4.75 所示。

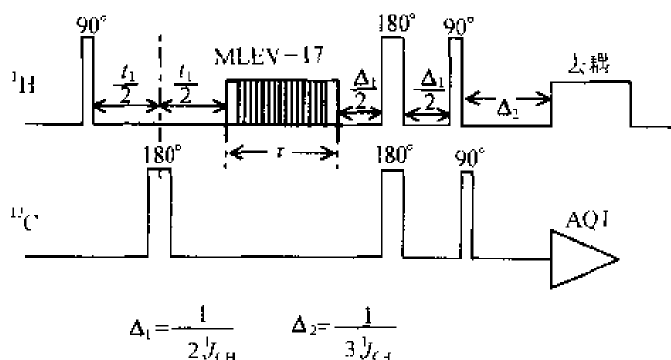
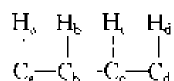


图 4.75 接力的 H，C-COSY/HOHAHA 脉冲序列

图 4.75 所示的脉冲序列的原理可以用磁化矢量的模型作出清楚的解释。对^{1}H 的 90°脉冲产生横向磁化矢量，随即开始 t_1。t_1 中间对^{13}C 的 180°脉冲是为进行 δ 的调制（参阅 4.1.3），直接相连的^{13}C 和^{1}H 的 δ_C 和 δ_H 已经关联起来了。在 t_1 的终点采用 MLEV-17，在混合时间 τ 内进行等频混合（参阅 4.1.6），氢核的磁化矢量传到自旋体系的其它氢核。从 τ 的终点到对^{13}C 的 90°脉冲，这是一个 INEPT 的脉冲序列（由于已有氢核的横向磁化矢量，因此无需最开始的对^{1}H 的 90°脉冲）。到对^{1}H 的 90°脉冲的完成，对^{13}C 产生 SPI。经对^{13}C 的 90°脉冲，在 ± z 轴的^{13}C 纵向磁化矢量转成沿 ± y'轴的横向磁化矢量，经 $\frac{1}{3J_{CH}}$ 的时间间隔，方向相反的磁化矢量靠拢，在对^{1}H 去耦的条件下采样，得到无^{1}H 耦合裂分的碳信号。

从上面的分析可知，上述脉冲序列既有H,C-COSY 的作用又有 HOHAHA 的作用。今设分子中有结构单元：



既然有H,C-COSY 的作用，每一对^{1}H-^{13}C 的关联均能显示。又由于 HOHAHA 的作用，从 H_a 到 H_d 的网络也能反映出来。因此在这样的二维核磁共振谱上，在 F_2 方向，从 δ（C_a）出发，可以找到在 F_1 方向 δ（H_a）的相关峰，进而可能找到和 H_b，H_c，H_d 的相关峰，这对于找出这个结构单元是很有用处的。

4.12 三维核磁共振谱

从常规的（一维）核磁共振谱发展到二维核磁共振谱之后，核磁共振谱学方法的效能有了飞跃性的进展。在推导有机化合物结构方面形成了新的、更客观、更可靠的方法。综合利用 COSY 和 NOESY，则可对蛋白质分子氨基酸残基的序列作出准确指认，

并得到该分子在溶液中的二级结构的信息。但这样的方法对蛋白质分子量有限制：其氨基酸残基数需小于80—90。当蛋白质分子氨基酸残基增多时，谱峰的数目相应增多，而且谱峰加宽，这使得谱峰之间相互重叠的可能性大大增加，该方法的难度和限制性就更加明显。为此，存在两条途径：一是提高核磁共振波谱仪的频率（也就是磁场强度），以提高谱图的分辨率。目前800MHz的核磁共振波谱仪已经问世，900—1000MHz的波谱仪正在试制。另一条途径就是再增加频率变量。如再增加一维频率变量，谱峰将从二维平面延伸到一个三维立体空间，从而大大地减少了谱峰重叠的可能性，比提高谱图的分辨率更为有效。因此三维核磁共振谱是二维核磁共振谱的延伸。

这里可以做一个比喻，当用薄层层析（选择某一固定相和展开剂）来分离混合物而不能得到满意的结果时，如采用另一展开剂并将薄板转90°，作第二次展开，可以取得较为满意的结果。如还不理想，再转90°（此时要求使用一个固定相的"立方体"），用某一展开剂作第三维展开，肯定会取得更好的结果。

从鉴定有机化合物结构来看，核磁共振二维谱已经满足需要。但由于三维核磁共振谱是二维谱的延伸，本书又是有机波谱学的著作，因而在此对三维核磁共振谱作一简要阐述。

4.12.1 三维核磁共振谱的原理

从二维核磁共振谱我们知道：二维谱采用脉冲序列，从而引入了一个新的时间变量（t_1），加上采样的时间变量（t_2），经两次傅里叶变换，得到二维核磁共振谱。以此类推，三维核磁共振谱应该采用包含两个时间变量的脉冲序列，经三次傅里叶变换而得到三维谱，情况的确如此。

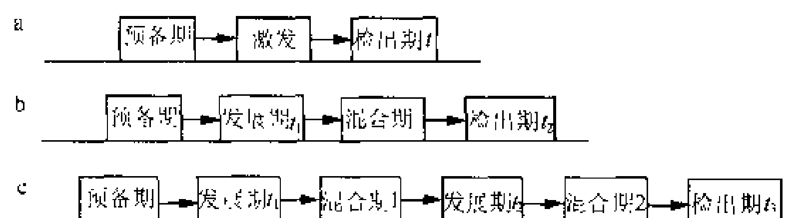


图4.76 一维（a）、二维（b）、三维（c）核磁共振实验时间轴图

从图4.76（a）可知，预备期使体系恢复（或尽可能恢复）到平衡状态。以后经单脉冲激发（或经一个脉冲序列，但序列中不包含递增的时间间隔），进行采样，以后周而复始（当需累加时）。这样得到（常规的）一维核磁共振谱。

在（b）中，脉冲序列内包含一个递增的时间间隔，即时间变量t_1，以后是一个混合期。如4.3.2中所说，混合期在某些二维谱中不存在。最后是检出期t_2。这样得到二维核磁共振谱。

从(c)可以看到，三维核磁共振实验由两个二维核磁共振实验的脉冲序列相加而成：第一个序列的预备期、发展期、混合期和第二个脉冲序列的发展期、混合期和检出期相加而成。

按这样的概念，可延伸到四维谱和更高维的谱。

在实施二维核磁共振实验时，$t_1 = t_1^\circ + n\ (DW_1)$ 而逐渐加大的，t_1°是由仪器设定的最初值（越短越好）。DW_1是时间增量，它决定ω_1维的分辨率。$n=0,\ 1,\ 2\cdots$

在作三维核磁共振谱时，t_1，t_2 两个时间变量独立地递增，（二者之间是乘积的关系，即对应每一个 t_1 值有一系列 t_2 值），还要考虑相循环。因此作三维谱耗时多（在信噪比允许的情况下，采用脉冲－场梯度技术可省相循环的时间）。为节省时间，非选择性脉冲可由针对某特定频率的选择性脉冲所代替，在节省时间的同时，还可以提高所感兴趣处的谱图分辨率。

4.12.2 三维核磁共振谱谱峰的分类

此处主要讨论外观为 COSY 类(包括 NOESY 等)的二维谱、三维谱谱峰的对比、分类。

对二维谱而言，仅有两种峰：对角线峰和对角线外峰——相关峰。

对三维谱而言，则有五种峰，如图 4.77 所示。

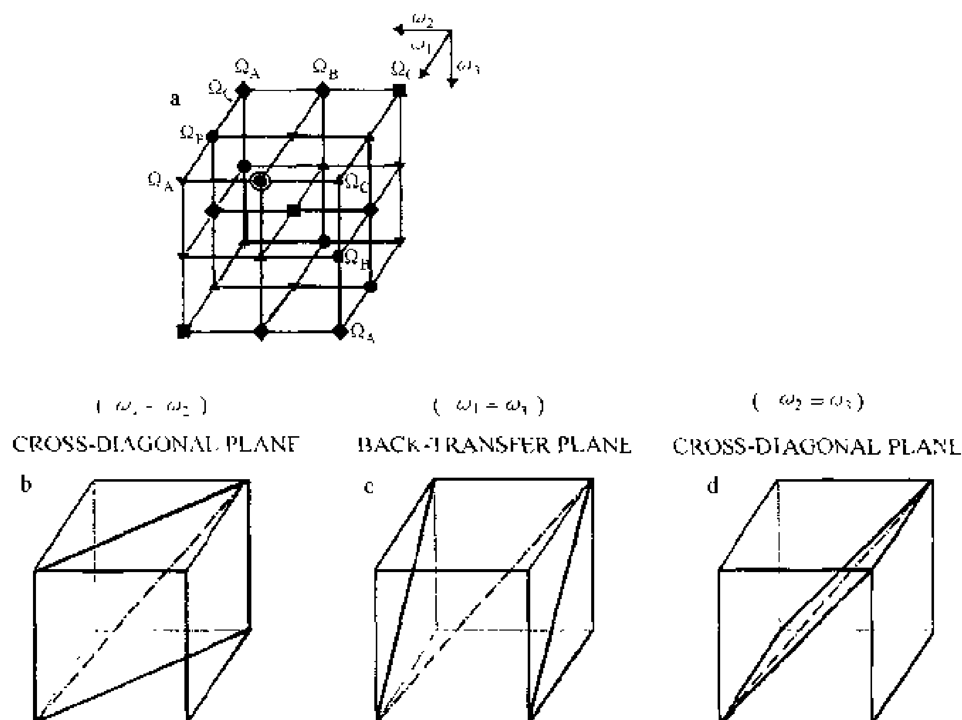


图 4.77 三自旋体系三维谱的五种谱峰和三种平面

从图 4.77 可知，三维谱中有五种峰：

●交叉峰（cross peaks）：$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3$

▼交叉-对角线峰（cross-diagonal peaks）：$\omega_1 = \omega_2$

◆回传峰（back-transfer peaks）：$\omega_1 = \omega_3$

▲交叉-对角线峰（cross-diagnal peaks）：$\omega_2 = \omega_3$

■对角线峰（diagonal peaks）：$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$

三种平面为：

b. 交叉-对角线平面（cross-diagonal plane）：$\omega_1 = \omega_2$

c. 回传平面（back-transfer plane）：$\omega_1 = \omega_3$

d. 交叉-对角线平面（cross-diagonal plane）：$\omega_2 = \omega_3$

与二维谱类似，交叉峰是我们最关心的峰，因为它反映了三个共振信号的关联。

4.12.3 三维核磁共振谱的分类

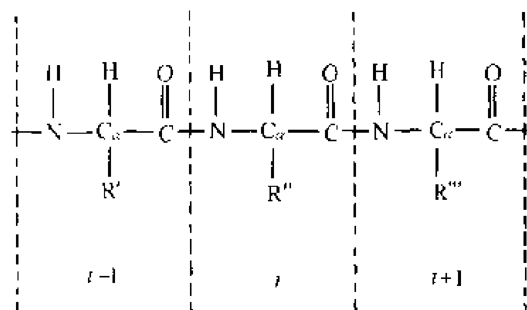
三维核磁共振谱分为同核和异核两大类。同核三维核磁共振谱以氢核为对象，有3D NOESY-NOESY，3D TOCSY-NOESY，3D TOCSY-TOCSY 等。异核三维谱的应用大大超过同核三维谱，因为异核（^{13}C,^{15}N）的 δ 值有宽广的分布，因而能充分地发挥三维谱的效能。由于”异核“还必须和氢核相联系，因而异核三维谱总包含 HMQC 或 HSQC，如 HSQC-TOCSY，HSQC-NOESY 等。

有关的应用将在下面介绍。

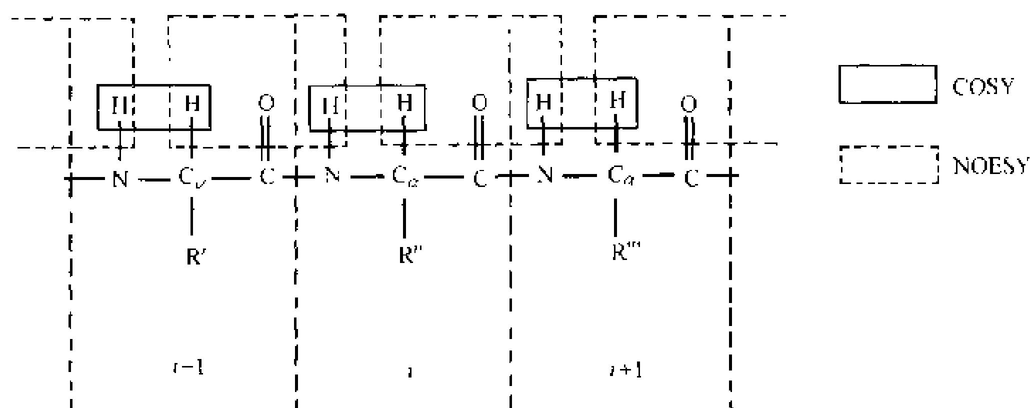
4.12.4 三维核磁共振谱的应用

三维核磁共振谱主要用于生物分子的序列指认，其同时也就得到其它信息，如蛋白质分子在溶液中的二级结构。

我们先看看怎样用二维核磁共振谱确定分子量较低的蛋白质分子的氨基酸残基序列。蛋白质分子有下列的结构序列：



Wüthrich 建立了一套方法[22]。通过 COSY 或 TOCSY，可以找到同一氨基酸残基内各个氢之间的耦合关系。通过 NOESY，则可找到两相邻氨基酸残基之间某些氢的关联。例如在 α-螺旋中，NH（$i-1$）与 NH（i）；NH（i）与 NH（$i-1$）之间会有 NOESY 的交叉峰。在 β-折叠时，CαH（$i-1$）与 NH（i）；CαH（i）与 NH（$i+1$）之间会有 NOESY 的交叉峰。因此 COSY 加 NOESY，可以完成氨基酸残基序列的指认。设该蛋白质分子在溶液中为 β-折叠，设我们已知 NH（$i-1$）的峰，则指认可以一直延续下去，如下所示：



在具体实施时，将 COSY 和 NOESY 的各一半拼在引起（无论是 COSY 还是 NOESY，对角线外的一侧已含有全部信息），或直接用 COCONOSY（4.7.2）的脉冲序列，得到一半是 COSY，一半是 NOESY 的图来。操作步骤如图 4.78 所示（该图左上为 COSY，右下为 NOESY）：

操作步骤 1：由 NH（$i-1$），在 COSY 中找出它与 $C_{\alpha}H$（$i-1$）的交叉峰。

操作步骤 2：由该交叉峰引水平线，与对角线相交。

操作步骤 3：由该交点引垂线，与 NOESY 中的某一交叉峰相交，这应该是 $C_{\alpha}H$（$i-1$）与 NH（i）的相关峰。

操作步骤 4：由上述相关峰引水平线，与对角线相交。

操作步骤 5：由上述交点引垂线，在 COSY 中应与一个交叉峰相交，这个交点是 $C_{\alpha}H$（i），NH（i）的相关峰。

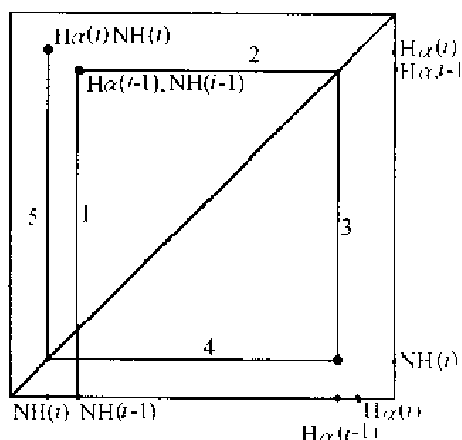


图 4.78　结合 COSY 和 NOESY 指认氨基酸残基序列

经过上述步骤，我们已由 $C_{\alpha}H$（$i-1$），NH（$i-1$）得到了 $C_{\alpha}H$（i），NH（i），即已从一个氨基酸残基进行到其下一个氨基酸残基。循环上述步骤，即可将指认继续下去。

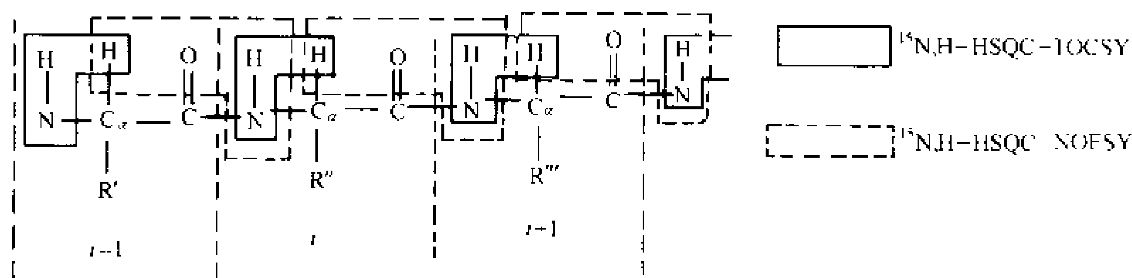
以上讨论是针对 β-折叠作的，至于若为 α-螺旋，完全可以类似地处理。

这个方法的关键在于两点：①每个氢的峰（δ 值）及每个交叉峰（无论在 COSY 中还是在 NOESY 中）都是可分辨的。② 每个相关峰都毫不含糊地对应两个化学位移。

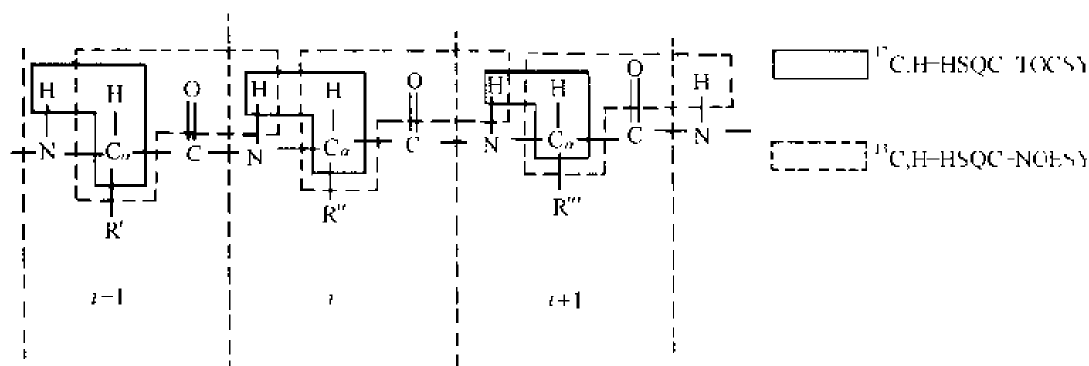
当氨基酸残基数增加，峰的重叠就严重，而此时峰的宽度还将增加，更加重了峰的重叠。因此最理想的方法就是把平面上密集的峰在空间上散开，即引进第三维。

在蛋白质分子中，NH 和 $C_{\alpha}H$ 的 δ 值变化范围分别均仅在 2ppm 左右，因而谱峰接近，发生重叠的几率是较大的。如果我们对 NH 的标识，不仅在于该氢的 δ 值，而且也联系到与该氢相连的氮原子（在蛋白质分子中，氮的 δ 值变化范围约为 20ppm），再发生峰的重叠的几率就大大下降了。$C_{\alpha}H$ 的情况与之相似，在蛋白质分子中，C_{α} 的 δ 值变化范围也约为 20ppm。

我们先考虑引入 ^{15}N 的情况（由于 ^{15}N 天然丰度仅为 0.365%，因此样品必须进行 ^{15}N 标记）。这样就可解决 NH 的分辨。前面所讲的 COSY 结合 NOESY 的方法，就更换为 ^{15}N,H-HSQC-TOCSY 和 ^{15}N,H-HSQC-NOESY。之所以有 HSQC 这一单元，是因为引入了 ^{15}N 的缘故　上述的指认途径就更换为：



同理，也可以用^{13}C标记的样品，结合^{13}C，H-HSQC-TOCSY 和^{13}C，H-HSQC-NOESY 来完成序列的指认。

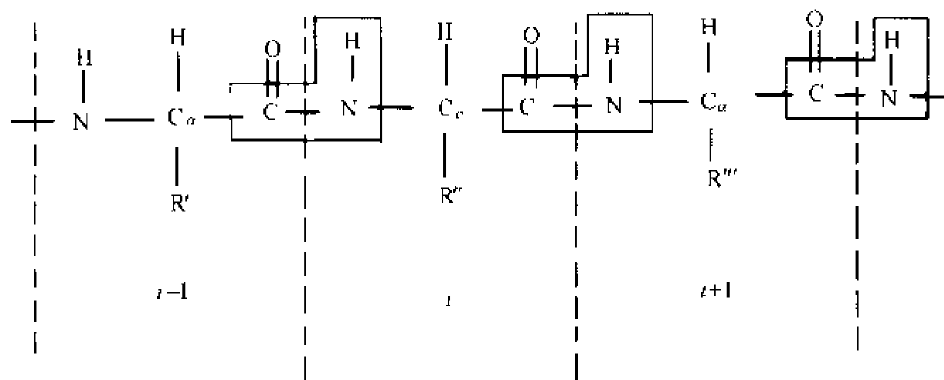


现以^{15}N，H-HSQC-TOCSY 结合^{15}N，H-HSQC-NOESY 为例说明。在^{15}N，H-HSQC-TOCSY 中，设 ω_1 为^{15}N 的 δ，ω_2 是与^{15}N 相连的 H 的 δ，ω_3 是与该氢形成耦合体系的氢的 δ。通过某酰胺的^{15}N 的 δ 值作 ω_1 维的垂面，我们得到了与该^{15}N 相连的 H 的 TOCSY。这就是说，在原来图 4.78 的 COSY 部分，现在沿垂直纸面的方向分解成了若干个 COSY(其数目等于氨基酸残基的数目)。现我们仅取出某一个氨基酸残基的 COSY，因此交叉峰的密集程度得到很大的改善。^{15}N，H-HSQC-NOESY 与之类似，就无需赘述了。

当用^{13}C，H-HSQC-TOCSY 结合^{13}C，H-HSQC-NOESY 时，情况完全类似。

如果 $C_\alpha H$ 的分辨仍有问题，那我们可以结合^{15}N，H-HSQC-TOCSY 和^{13}C，H-HSQC-TOCSY 把氨基酸残基内的氢分辨得很清楚（而且在三维核磁共振谱中，“出发点”不会与别的交叉峰相混淆），然后结合^{15}N，H-HSQC-NOESY 和^{13}C，H -HSQC-NOESY 来完成对相邻的氨基酸残基的延续。

上述方法是原来 COSY-NOESY 二维谱方法所延伸，减少了相关峰的重叠，因而可应用于氨基酸残基数目更多的蛋白质分子。但这样的方法有共同的缺点：序列的指认和蛋白质分子的构象，即在溶液中的二级结构有关。因此，发展与构象无关的序列指认方法就有更重要的意义。由于三维核磁共振实验主要用于蛋白质分子，因而这样的三维核磁共振实验就以所涉及的结构单元来命名，如 HNCO，HNCA，HN(CO)CA，HN(CA)HA 等。在这些命名中，A 即 α 之意。不管是哪种实验，它们都是通过耦合关系建立起三个核的相关。以 HNCO 为例，它建立的相关为：



由几种这样的三维核磁共振谱的综合运用，可以完成蛋白质分子氨基酸残基序列的指认。

在三维核磁共振谱的应用中，大多数为异核三维核磁共振谱。同核三维核磁共振谱仍有不少的应用，它使同核二维核磁共振谱相关峰重叠问题得以解决或改善，我们从略。

读者可阅读参考文献[23,24]，以进一步加深对三维核磁共振谱的了解。

综合参考文献

[G1] W.R.Croasman, K.M.K.Carlson ed., Two Dimensional NMR Spectroscopy: Applications for Chemists and Biochemists, 2nd edition, VCH Pub.Inc., 1994

[G2] H. Kessler, M.Gehrke et al., Two-Dimendional NMR Spectroscopy: Background and Overview of the Experments, Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 27, 490—536 (1988)

[G3] A.E Derome, Modern NMR Techniques for Chemistry Research, Pergamon, 1987

[G4] R.R.Ernst, G.Bodenhausen, A.Wokaun, Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One or Two Dimension, Clarendon, Oxford, 1987

[G5]G.E.Martin, A.S.Zektzer, Two-Dimensional Methods for Establishing Molecular Connectivity, VCH, Pub.Inc., 1988

[G6] Atta-ur Rahman, One and Two Dimensional NMR Spectroscopy, John Wiley & Sons, 1988

[G7] K. Nakanishi, ed., One-Dimensional and Two-Dimensional NMR Spectra by Modern Pulse Techniques. University Science Books, Mill. Valley California, 1990

[G8] S. Brann, H.O.Kalinowski. S.Berger, 100 and More Basic NMR Experiments, VCH Weinheim, 1996

参 考 文 献

[1] D.G.Davis, Ad.Bax, J. Am.Chem.Soc., 107, 2820—2821 (1985)

[2] Ad.Bax, D.G.Davis, J. Magn. Reson., 65, 355—360 (1985)

[3] L.Braunschweiler, R.R.Ernst, J. Magn. Reson., 53, 521—528 (1983)

[4] J.Stonehause, P.Adell et al., J.Am.Chem.Soc., 116, 6037—6038 (1994)

[5] C.Le Cocq, J.Y.Lallemand, J.Chem.Soc. Chem.Commun., 150—152 (1981)

[6] S.L.Patt, J.N.Shoolery, J. Magn. Reson., 46, 535—539 (1982)

[7] J.Homer, M.C.Perry, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 373—374 (1994)

[8] J.Homer, M.C.Perry, J. Chem. Soc. Perkin. Trans.2., 533—536 (1995)

[9] H.Kessler, C.Griesinger et al., J. Magn. Reson., 57, 331—336 (1984)

[10] D.J.States, R.A.Habekorn et al., J. Magn. Reson., 48, 286—292 (1982)

[11] D.Marion, K. Wüthrich, Biochem. Biophys.Res. Comm., 113, 967—974 (1983)

[12] A.G.Redfield, S.D.Kunz, J. Magn. Reson. 19, 250—254 (1975)

[13] J.Keeler, D.Neuhaus, J. Magn. Reson., 63, 454—472 (1985)

[14] R.Freeman, A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance, John Wiley&Sons Inc., New York, 1988

[15] [G3], pp201—221

[16] [G1], first edition, pp109—117

[17] D.Neuhaus, G.Wagner et al., Eur.J.Biochem. (FEBS). 151, 257—273 (1985)

[18] 17.D.Neuhaus, M.Williamson, The Nuclear Overhauser Effect in Structure and Conformational Analysis, VCH, 1989

[19] A.Bax, R.Freeman et al., J. Am.Chem.Soc., 102, 4849—4851 (1980)

[20] Y.X.Hua, Y.C.NING et al., Chinese J.Magn Reson., 6, 294—298 (1989)

[21] H.Kogler, O.W.Sorensen et al., J. Magn. Reson, 55, 157 (1983)

[22] K.Wüthrich, NMR of Proteins and Nucleic Acids, Wiley, New York, 1986

[23] Griesinger, O.W.Sorensen, R.R.Ernst, J.Magn.Reson., 84, 14—63 (1989)

[24] [G1], pp532—553

第五章 有机质谱法

质谱法（mass spectrometry）常简称为质谱。

自从50年代后期以来，质谱就成为鉴定有机物结构的重要方法。相比于核磁共振、红外（或拉曼）、紫外光谱，质谱有两个突出的优点。

①质谱法的灵敏度远远超过其他方法，样品的用量不断降低。

②质谱是唯一可以确定分子式的方法，而分子式对推测结构至关重要。为推测结构，若无分子式，一般至少也需知道未知物分子量。

80年代初期，快原子轰击电离的应用，质谱可较好地应用于生物化学感兴趣的分子。90年代以来，随着电喷雾电离（electrospray ionization，ESI）和基质辅助激光解析（matrix-assisted laser desorption，MALDI）的应用，已形成生物质谱学这一新的学科[1]。它显示了其他研究方法所不能达到的成果，例如样品用量已低于 f mol 甚至到 a mol（10^{-18} mol），可用质谱确定肽的序列，甚至探讨蛋白质分子的折叠和非共价键的相互作用[1]。

从上述可知，电离方法的革新赋予质谱法巨大的活力。

再从质谱仪器的核心——质量分析器来看，质谱仪器近期的发展可以说是发生了格局的变化。原来占据主导地位的双聚焦质谱计，现在世界年产量已不超过10台。另一方面，傅里叶变换质谱计（FT/ICR）在1996年累计已超过200台[2]。随着液相色谱-质谱的联机，及其本身功能的扩展，四极质谱计的增长极其迅速。离子阱亦较好地应用于与气相色谱、液相色谱联机。飞行时间质谱计（time of flight，TOF）由于其本身固有的优点，加上与MALDI的巧妙组合，成为一个重要的发展方向。

鉴于上述情况，本书第二版将有机质谱法单列一章，以能较好地反映其近期的进展。

5.1 有机质谱基本知识

5.1.1 仪器概述

历史上，质谱仪器按记录方式分为两大类。一种为在焦平面上同时记录所有的离子，这称为质谱仪（mass spectrograph），另一种为顺次记录各种质荷比（m/z）离子的强度，这称为质谱计（mass spectrometer）。有机质谱一般采用质谱计。

有机质谱计由下列单元组成。

1）进样系统

被分析的样品经进样系统进入质谱计，其作用是在不破坏真空的情况下使样品进入离子源。当质谱计与色谱仪联机时，进样系统则由它们的界面（interface）所代替。

2）电离和加速室

电离和加速室也称为离子源。被分析物质在这里被电离，形成各种离子。

由于不同的电离方式用于不同的场合，也有很不同的结果，我们将在 5.3 中详细讨论。

为使生成的离子穿越（或到达）质量分析器，在离子源的出口，对离子施加一个加速电压，该加速电压视质量分析器的不同而有很大的差别。

3）质量分析器

质量分析器把不同质荷比的离子分开，是质谱计的核心。由于不同类型的质量分析器有不同的原理、特点、适用范围、功能，因此我们将在 5.2 中作较深入的讨论.

4）检测器

检测器检测各种质荷比的离子。对于非傅里叶变换的质谱计，检测器常使用电子倍增器，它的灵敏度高，测定速度快。

5）计算机-数据系统

计算机系统进行对仪器的控制，包括数据的采集、处理、打印等。数据库中存有大量的标准化合物的质谱图。在分析未知物时，计算机将进行检索（参阅 6.5），给出几个可能性最大的化合物。高分辨质谱计还可给出分子离子及选出的碎片离子的元素组成。

6）真空系统

真空系统为离子源和质量分析器提供所需的真空，因而是质谱计的重要组成部分。需指出，不同的质量分析器及离子源对真空的要求是有很大差别的。

5.1.2 质谱仪器主要指标

1）质量范围（mass range）

质量范围指质谱仪器所检测的离子的质荷比范围。对单电荷离子而言，这也就是离子的质量范围。在检测多电荷离子时，所检测的离子的质量则因离子的多重电荷而扩展到了相应的倍数。

2）分辨率（分辨本领，resolution）

扇形磁场质谱仪器的分辨率 R 由（5-1）式定义：

$$R=\frac{M}{\Delta M} \tag{5-1}$$

式中 M 为可分辨的两个峰的平均质量；

ΔM 为质谱仪器可分辨的两个峰的质量差。

因此分辨率是质谱仪器分开相邻两离子质量的能力。

为便于严格比较不同质谱仪器的分辨率，现公认仪器的分辨率是两峰间的峰谷高度为峰高的 10% 时的测定值，表为 $R_{10\%}$。在两峰等高的情况下，这意味着两峰各以 5% 的高度重合。在实际测量中，难以找到正好是两峰重叠 10% 的峰高，因而把（5-1）式转换为（5-2）式，即：

$$R_{10\%}=\frac{M}{\Delta M}\times\frac{a}{b} \tag{5-2}$$

式中 a 为相邻两峰的中心距离；

b 为峰高 5% 处的峰宽；

M，ΔM 同前面定义。

对傅变质谱（FT-ICR）及飞行时间质谱（TOF）来说，分辨本领的计算仍用式 5-1，但此时 M 为所测峰的质量，ΔM 为该峰半高宽所对应的质量数，

3）灵敏度（sensitivity）

灵敏度表明仪器出峰的强度与所用样品量之间的关系。一种表示法为对选定的样品在一定的分辨率情况下，产生一定信噪比的分子离子峰所需的样品量。

质谱仪器的其他指标有扫描速度、稳定度等。

5.1.3 质谱(图)

不同质荷比的离子经质量分析器分开，而后被检测，记录下的谱图称为质谱图，简称质谱。

有机质谱计的优点在于能较好地记录各种质荷比的离子的强度。

质谱（图）的横坐标表示质荷比，一般从左到右为质荷比增大的方向。在不少情况下，质谱图主要记录的是单电荷离子，此时质谱图的横坐标实际上即为离子质量

质谱（图）的纵坐标为离子流的强度。最常见的标注方法为相对丰度（relative abundance），此时把最强峰的强度定为 100%，其它离子的峰强度以其百分数表示。最强峰称为基峰。也有用总离子流的强度作为 100% 来计算各离子所占百分数的表示法。因低质量端干扰大，结构信息相对也小，因此常从 m/z 40 以上计算总离子流，如 $10\%\Sigma_{40}$表示这种离子占 m/z 40 以上的总离子流的 10%。

5.1.4 有机质谱中的各种离子

作为基础知识，在这里先介绍各种离子的基本概念。

1）分子离子（molecular ion）

分子离子是由样品分子电离而产生的，标为 $M^{+\cdot}$。其中“+”表示有机物分子因已失去一个电子而电离，“.”表示有机物分子的成对电子因失去一个而剩下一个未配对电子，因此分子离子是一个游离基离子。

对于单电荷离子，分子离子的质荷比数值上就是该化合物的分子量。

分子离子具有较高的内能，会碎裂（fragmentation）而产生广义的碎片离子。

2）准分子离子（quasi-molecular ion）

准分子离子常由软电离（参阅 5.3）产生。

$[M+H]^+$、$[M-H]^+$称为准分子离子。$[M+X]^+$（X 为软电离时处于有机物分子周围的“介质”的分子）称为加和离子，亦可称为准分子离子。

准分子离子这个术语因不够准确，已经受到批评[3]，但一时还未找到合适的术语。

准分子离子不含未配对电子，结构上比较稳定。

3）碎片离子（fragment ion）

广义的碎片离子包含由分子离子碎裂而产生的一切离子。狭义的碎片离子指由简单断裂（参阅 6.2.2）产生的离子。本书若未加注明，碎片离子均为狭义的碎片离子

4）重排离子（rearrangement ion）

它是经重排反应（参阅 6.2.3）产生的离子，其结构并非原来分子的结构单元。

以上是从离子结构的观点来讨论的。

5）母离子（parent ion）与子离子（daughter ion）

任何一离子进一步产生了某离子，前者称为母离子，后者称为子离子。分子离子是母离子的一个例子。母离子又叫前躯或母体（precursor）离子。

6）亚稳离子（metastable ion）

亚稳的意思就是介于稳定和不稳定之间。如果是稳定的离子，在离子源生成之后可一直稳定地存在，直到被检测。如果是不稳定的离子，它在离子源内即已碎裂成了别的离子。亚稳离子介于上述两种离子之间，是从离子源出口到检测器之间产生的离子，亚稳离子是一个重要的课题，我们将在 5.4 中进一步详细地讨论。

以上是从离子生成的角度来讨论的。

7）奇电子离子（odd-electron ion）和偶电子离子（even-electron ion）

具有未配对电子的离子称为奇电子离子。这样的离子同时又是自由基，具有较高的反应活性，在质谱（图）的解析中较为重要。

不具有未配对电子的离子称为偶电子离子。偶电子离子相对奇电子离子较稳定。

8）多电荷离子（multiply-charged ion）

失掉两个以上电子的离子是多电荷离子。由于离子带多电荷因而其质荷比下降，当今质谱正是利用多电荷离子来测定大分子的质量。

以上是从离子的电子结构的角度讨论的。

9）同位素离子（isotopic ion）

当元素具有非单一的同位素组成时，电离过程产生同位素离子。同位素离子构成同位素离子峰簇（cluster）。

5.2 质量分析器

质量分析器是质谱仪器的核心。由质量分析器的不同构成了不同种类的质谱仪器。由于不同类型的质谱仪器有不同的原理、功能、指标、应用范围，还涉及到它们可能有不同的实验方法，因而有必要了解各种质量分析器。

5.2.1 单聚焦（single-focusing）和双聚焦（double-focusing）质量分析器

单聚焦质量分析器使用扇形磁场，双聚焦质量分析器使用扇形电场及扇形磁场。这样的质量分析器曾经是有机质谱仪器的主体，现在也仍然发挥着重要作用。

在离子源中形成的各种（正）离子都被加速电压加速，获得动能：

$$zeV = \frac{1}{2}mv^2 \tag{5-3}$$

式中 V 为加速电压；

v 为离子被加速后的速度；

ze 为离子所带电荷（e 为电子所带的电荷量，z 为正整数）；

m 为离子质量。

加速后的离子被进行质量分离。单聚焦质量分析器是只有扇形磁场的磁分析器

(magnetic analyser, MA)。被加速后的离子进入磁场，离子运动的方向和磁力线垂直。在磁场中，运动的离子如同电流，它会与磁场产生相互作用力。离子受磁场的作用力作圆周运动。离子所受的磁场作用力提供离子作圆周运动的向心力。

$$zevB = \frac{mv^2}{r_m} \tag{5-4}$$

式中 B 为磁分析器的磁感强度；

r_m 为离子在磁分析器中运动的曲率半径；

其它符号如前所定义。

联立（5-3）与（5-4）式，消去 v，可得：

$$r_m = \frac{1}{B}\sqrt{2V}\ (\overline{m/ze}) \tag{5-5}$$

或

$$m/z = \frac{{r_m}^2 B^2 e}{2V} \tag{5-6}$$

由前所述，在进行有机化合物的质谱分析时需顺次测定各种质荷比的离子的强度，检测器（如二次电子倍增器）装置于固定的位置，即 r_m 为常数。从（5-6）式可知，为记录不同 m/z 的离子，可以固定 B，扫描 V；也可以固定 V，扫描 B。由于加速电压高时，仪器的分辨率和灵敏度高，因而宜采用尽可能高的加速电压，因此一般取 V 为定值，通过对 B 的扫描，顺次记录下各质荷比离子的强度，从而得到所有 m/z 离子的质谱（图）。

从（5-5）或（5-6）式可知，当加速电压 V 及磁场强度 B 为定值时，不同质荷比的离子在静磁场中的圆周运动将有不同的半径。此即是磁场对不同质荷比的离子具有质量色散作用，这好像棱镜对不同波长的光具有色散作用一样。

从理论计算可知（亦为实验所证实），由一点出发的、具有相同质荷比的离子，以同一速度但以某一发散角进入磁场。经磁场偏转后，此离子束可以重新会聚在一点，即静磁场具有方向聚焦作用，如同凸透镜对光的聚焦作用一样。由于这个原因，由扇形磁场构成的质量分析器的质谱仪器称为单聚焦质谱仪器。

当我们讨论离子在离子源中被加速电压 V 加速而获得动能时，（5-3）式描述的是理想情况。事实上，离子在加速之前，其动能并非绝对为零，而是在某一较小的动能值之内有一个分布。同一质荷比的离子，由于初始动能略有差别，加速后的速度也略有差别，因此它们经静磁场偏转后不能准确地聚焦于一点，即静磁场具有能量色散作用。由于质荷比相同而动能略有差别的离子不能聚焦在一点，仪器的分辨率不很高。为提高仪器的分辨率，质量分析器除了应用一个扇形磁场之外，还加上一个扇形电场，静电分析器（electrostatic analyser，ESA），这就构成了双聚焦质量分析器。

在常见的高分辨质谱仪中，被加速的离子在进入磁分析器之前先进入静电分析器静电分析器由两个同心圆板组成，两圆板之间保持某一电位差 E。加速后的离子在静电分析器中作圆周运动，其所需的向心力由离子所受的电场力提供：

$$zeE = \frac{mv^2}{r_e} \tag{5-7}$$

式中 E 为静电分析器两极间的电位差；

r_e 为离子在静电分析器中作圆周运动的半径。

结合（5-3）及（5-7）式，有：

$$2zeV = Ezer_e$$

$$r_e = \frac{2V}{E} \tag{5-8}$$

下面进一步论述静电分析器的作用。一束有一定能量分布的离子束，经过扇形静电场的偏转以后，离子按能量的大小顺次排列。因此静电分析器可以看作是一个能量分析器。静电分析器也有方向聚焦作用。

静磁场具有能量色散作用，静电分析器也有能量色散作用。如果使二者的能量色散数值相等，方向相反，离子在通过扇形静电场和扇形磁场之后，即达到能量聚焦。加上方向聚焦的作用，这就是"双聚焦"。因此，扇形静电场加扇形磁场，达到了圆满的结果：方向聚焦、能量聚焦、质量色散。离子在方向、能量都聚焦的情况下，质谱可达到高分辨。

当然，如果从离子源射出的离子动能相差较大时，动能偏差较大的离子会被静电分析器出口狭缝挡住。进一步讲，当离子动能过大，它们则将碰到静电分析器外侧；反之，若离子动能过小，它们将落到静电分析器内侧。

除常见的按离子源、静电分析器、磁分析器顺序排列的前置型双聚焦质谱仪器之外，也有倒置型（reversed geometry）双聚焦质谱仪器，其磁分析器在离子源与静电分析器之间。就原理而论，倒置型双聚焦质谱仪器与前置型双聚焦仪器相同，但倒置型仪器具有一些特殊的功能，在 5.4 节中将进一步讨论。

5.2.2 四极质量分析器

四极质量分析器（quadrupole mass analyzer）又称四极滤质器（quadrupole mass filter），因其由四根平行的棒状电极组成而得名。从理论上讲，电极的截面最好为双曲线，但实际上，四根圆柱形的电极若很好装配已能完全满足需要。相对的一对电极是等电位的。两对电极之间的电位则是相反的。电极上加直流电压 U 和射频（radio frequence，RF）交变电压 $V\cos\omega t$，如图 5.1 所示。

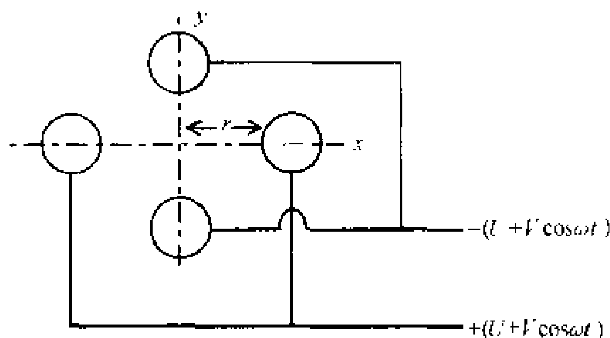


图 5.1　四极质量分析器示意图

图 5.1 中显示了 x 轴和 y 轴的方向。z 轴为垂直纸面的方向，它也是离子飞行的方向。从离子源出来的离子，到达四极质量分析器的中心，沿 z 轴飞行，到达检测器。

由于电场的作用方向垂直于 z 轴，离子要沿 z 轴飞行需给离子一些动能，这靠离子源比四极质量分析器电位略高（几伏）来完成

离子在四极质量分析器中的运动可以准确求解，这是因为四极质量分析器中的电位如（5-9）式所示：

$$\Phi = \frac{x^2 - y^2}{2r^2}(U + V\cos\omega t) \tag{5-9}$$

式中 Φ 为四极质量分析器中坐标为 x，y 处的合成的电位；

其他参数在图 5.1 中已有表示。

再结合：

$$F_x = \frac{\partial\Phi}{\partial x}\cdot e \tag{5-10}$$

$$F_y = \frac{\partial\Phi}{\partial y}\cdot e \tag{5-11}$$

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \tag{5-12}$$

离子的运动方程可求解。

上列三式中：

F_x，F_y 分别为电场对离子分别沿 x，y 轴方向的作用力，现设离子为单电荷离子，所带电荷为 e；

m 为离子质量；

$\mathbf{a}$ 为离子的加速度；

其他参数为通常涵义

求解过程是复杂的，因为参数有 U、V、ω、r、m，如果考虑多电荷离子还有 (ze)。读者如想进一步知晓求解过程可参阅文献[4—6]。

求解的结果可用图 5.2 表示：

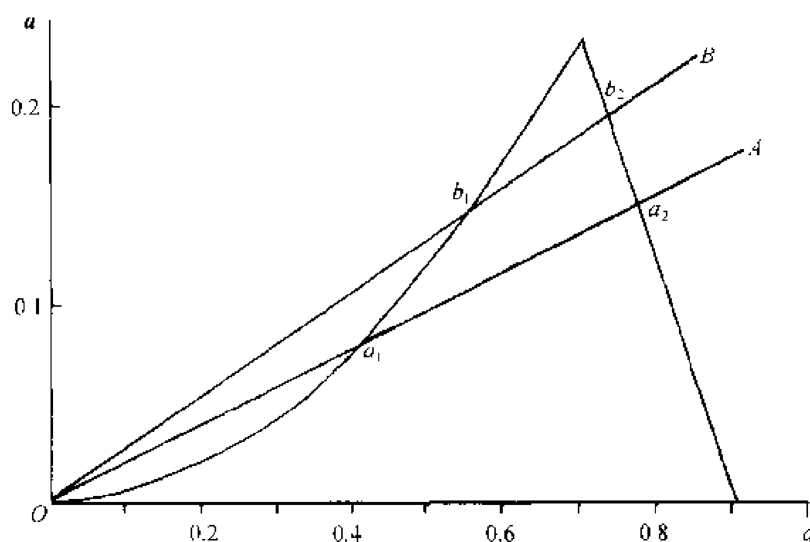


图 5.2　四极质量分析器稳定性图

图 5.2 的巧妙之处就在于把离子在四极质量分析器中运动的稳定与否，仅用两个参数来限定：

$$a = \frac{8eU}{mr^2\omega^2} \tag{5-13}$$

$$q = \frac{4eV}{mr^2\omega^2} \tag{5-14}$$

图 5.2 中封闭曲线所限定的区域是稳定区，在这个区域中的任一点，离子的运动是稳定的，即离子在与 z 轴垂直的截面上的运动范围有限，可沿 z 轴方向飞行而到达检测器。封闭曲线之外则为不稳定区。处于不稳定区的任意一点的离子，在四极质量分析器中运动时，会撞到某一根电极上，因而不能到达检测器。

在操作仪器时，可变化的实验参数有 U、V、ω 三个。一般固定 ω，且保持 $\frac{a}{q} = \frac{2U}{V}$ 为常数（同时增加或降低 U 和 V），因此这就表现为图 5.2 中过原点的一条直线，称为扫描线（scan line）。当扫描线的斜率低时（如 A），通过四极质量分析器的离子质量范围宽；反之当扫描线的斜率逐渐增加时，通过四极质量分析器的离子质量范围就越来越窄。其极限情况就是扫描线通过稳定区的顶点。从 q 的表达式可知，扫描线与稳定区右侧的交点（a_2，b_2）具有相对低的质量，与左侧的交点（a_1，b_1）具有相对高的质量。

为取得高的分辨率，扫描线的斜率大，近于稳定区的顶点。

如果 U/V 保持常数，U、V 皆从最低值开始逐渐增大，质量从小到大的离子顺次通过四极质量分析器。

四极质量分析器另一种操作方式为仅用射频电压。由于 $U=0$，因而 $a=0$，扫描线即是通过原点的水平线。在此情况下，除极少量的低质量离子之外，所有的离子均通过质量分析器。利用这个性质，这样的四极质量分析器用作串联质谱（参阅 5.5.2）中的碰撞室。

从上面的分析可知，四极质量分析器和扇形磁场的质量分析器在原理上是截然不同的。后者靠离子动量的差别而把不同质荷比的离子分开，而四极质量分析器则是完全靠质荷比把不同的离子分开。当离子带单位电荷时，则由离子的质量的差别而将其分开。因此四极质量分析器又叫做四极滤质器。

四极质量分析器的性能在不断提高：质量范围已达 3000u，质量精度可达 0.1u（900u 时）。在特定条件下，使用四极质量分析器已可测定精确质量（参阅 6.1.7）。

四极质量分析器的优点比较突出，现在处于大力应用阶段，其原因有下列几点：

1. 结构简单、体积小，重量轻，价格便宜、清洗方便，操作容易。

2. 仅用电场而不用磁场，无磁滞现象，扫描速度快。这使得它适合与色谱联机，特别如气相毛细管色谱 也适合于跟踪快速化学反应等场合。

3. 操作时的真空度相对较低，因而特别适合同液相色谱联机。

四极质量分析器的缺点如下：

1. 分辨率不够高；

2. 对较高质量的离子有质量歧视效应。

下面我们将讨论离子阱。从原理上考虑，四极质量分析器和离子阱是类似的。由于四极质量分析器的操作相对比较简单，因而对其理论的阐述不作进一步的深化。在关于离子阱的讨论中，理论分析将比较深入，若干结论对四极质量分析器也是适用的，典型例子如等 β 线。

5.2.3 离子阱 (ion trap)

离子阱与前述的四极质量分析器类似，因此也称为四极离子阱（quadrupole ion trap)，或因其储存离子的性质而称为四极离子贮存器（quadrupole ion storage，QUISTOR)，或由此再组成别的缩写字，如 ESQUIRE（external source quistor with resonance ejection)。

离子阱起步于 50 年代，作为有机质谱的质量分析器则是 80 年代中期以后的事。由于发展离子阱并将其应用于原子物理，W.Paul 和 H. Dehmelt 荣获了 1989 年诺贝尔物理奖。

从原理上考虑，离子阱和四极质量分析器是类似的，这可由图 5.3 来说明。

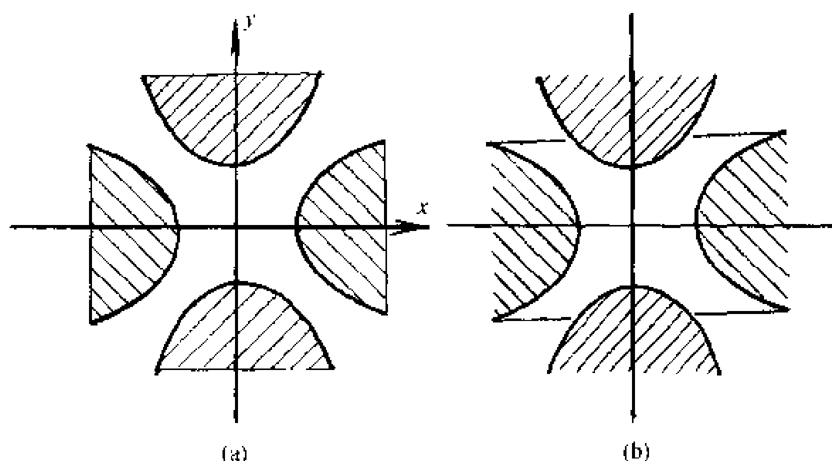


图 5.3 四极质量分析器 (a) 经绕 y 轴旋转变成离子阱 (b)

从图 5.3 可知，设想四极质量分析器（a）沿 y 轴旋转 180°，这时沿 x 轴的一对双曲面电极构成内部为双曲面的一个圈状体，称为环电极（ring electrode)。沿 y 轴的一对双曲面电极不变，构成环电极两端的“顶盖”，它们称为端盖极（end cap electrode)，这就形成了离子阱（b)。电极之间以绝缘隔开，但两个端盖极是等电位的，端盖极上有小孔，以进入样品和排出离子。

在关于离子阱的文献中，端盖极的方向为 z，环电极的方向为 r。

有几种加电压的方式，其中常见之一为端盖极接地，在环电极上加直流电压和射频交变电压。

相比于其它质量分析器，离子阱的理论是比较复杂的。由于离子阱既能直接用于不同质荷比的离子的检测，又能用于时间上的串联质谱（参阅 5.5.2)，后者就要求在离子阱内贮存某种质荷比的离子，因此对离子阱应有一个较深入的了解[5—9]。

从图 5.3 可知四极质量分析器和离子阱密切相关，从理论分析，也是这样，这两者的电场都属于四极场（quadrupole field)。

四极场 $\boldsymbol{E}$ 在直角坐标系中的表述为：

$$\boldsymbol{E}=E_0\ (\lambda \boldsymbol{x}+\sigma \boldsymbol{y}+\gamma \boldsymbol{z}) \tag{5-15}$$

式中 E_0 为与位置无关的表现场强的一个量，它可以是时间的函数；

$\boldsymbol{x}$，$\boldsymbol{y}$，$\boldsymbol{z}$ 为直角坐标系的单位矢量；

λ，σ，γ 为三个坐标轴方向的权重系数（weighting constant）。

四极场有下述条件的限制：

$$\nabla \cdot \boldsymbol{E}=0 \tag{5-16}$$

因此有：

$$\lambda+\sigma+\gamma=0 \tag{5-17}$$

由 $-\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}\right)=E_x$ 等三个式子，从（5－15）式可得电位 Φ 的表达式：

$$\Phi=-\frac{1}{2}E_0\ (\lambda x^2+\sigma y^2+\gamma z^2) \tag{5-18}$$

我们先看（5-17）式的一个特例，即

$$\lambda=-\sigma,\ \gamma=0 \tag{5-19}$$

此时有：

$$\Phi=\frac{\Phi_0\ (x^2-y^2)}{2r_0^2} \tag{5-20}$$

因有：$\lambda=-\frac{1}{r_0^2}$

式中 $2r_0$ 为　对电极之间的最小距离；

Φ_0 为两对电极之间的电位。

（5-20）式实际即是（5-9）式。亦即四极质量分析器的电场属四极场的一个特例。

我们再看（5-17）式的另一个特例，即

$$\lambda=\sigma,\ \gamma=-2\sigma \tag{5-21}$$

这即是对应离子阱的情形，此时（5-18）成为：

$$\Phi=-\frac{1}{2}E_0\lambda\ (x^2+y^2-2z^2) \tag{5-22}$$

用圆柱坐标系：$x^2+y^2=r^2$，再类比（5-20）式，我们有：

$$\Phi=\frac{\Phi_0\ (r^2-2z^2)}{2r_0^2} \tag{5-23}$$

式中 Φ_0 仍为应用于一对电极的电位，目前则是应用于环电极和端盖极之间的电位；

r，z 为圆柱坐标系之坐标；

$2r_0$ 为离子阱的内径。

设端盖极之间的最短距离为 z_0，为在离子阱内有一个准确的四极场，应有：

$$r_0^2=2z_0^2 \tag{5-24}$$

（经实验，端盖极之间的距离比上式略大，即沿 z 轴方向伸长约 11%，离子阱的工作性能较好）。

在端盖极接地时，（5-23）式更正为：

$$\Phi = \frac{\Phi_0 (r^2 - 2z^2)}{2r_0^2} + \frac{\Phi_0}{2} \tag{5-25}$$

如前所述，我们在环电极同时应用直流电压 U 和射频交变电压 $V\cos\Omega t$，即

$$\Phi_0 = U + V\cos\Omega t$$

这是一种常用的操作方式。

从上面的讨论可知，四极质量分析器和离子阱内的电场均为四极场的特例。二者的求解也都是相似的，都归纳为 Mathieu 方程（因法国学者 Mathieu 分析振动模式所得而命名）：

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u + 2q_u\cos 2\xi)u = 0 \tag{5-26}$$

式中

$$u = r, z \tag{5-27}$$

$$\xi = \frac{\Omega}{2}t \tag{5-28}$$

$$a_z = -2a_r = -\frac{16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \tag{5-29}$$

$$q_z = -2q_r = \frac{8eV}{m(r_0^2 - 2z_0^2)\Omega^2} \tag{5-30}$$

由于都是求解 Matheu 方程[5,6]，因而所得结果与四极质量分析器的结果有类似之处。同样地，离子在离子阱中的运动也有稳定的和不稳定的两种情况，这可由以 a_z 及 q_z 为坐标的稳定性图 5.4 来表示。

需说明的是图 5.4 所示的稳定性图是 a_z，q_z 最接近零时的稳定性图（其他区域尚有稳定性图，但实用价值不大）。该图中有若干相互交叉的曲线，称为等 β 线（iso-β line），离子的稳定区处于 β_r，$\beta_z = 0$ 到 β_r，$\beta_z = 1$ 的区域，其周域以外则是不稳定区。处于稳定区的离子，在 r 方向或 z 方向的运动幅度均不大，能长期贮存于离子阱中。处于稳定区之外的离子，由于在 r 方向或 z 方向的运动幅度过大，会与环电极或端盖极相碰撞，因而消亡。

β_r 和 β_z 分别表征离子在 r 方向或 z 方向的角频率，因有下式：

$$\omega_{u,0} = \frac{1}{2}\beta_u\Omega \tag{5-31}$$

$$u = r,\ z$$

式（5-31）来自：

$$\omega_{u,n} = +\left(n + \frac{1}{2}\beta_u\right)\Omega \qquad 0 \leqslant n \leqslant \infty \tag{5-32}$$

和

$$\omega_{u,n} = -\left(n + \frac{1}{2}\beta_u\right)\Omega \qquad -\infty \leqslant n < 0 \tag{5-32'}$$

现对上面两式作一解释，离子在 u（r 或 z）方向上的运动的圆频率为 ω，ω 的数值决定于 β，Ω 和 n。当 $n = 0$ 时，$\omega_{u,n}$ 则成为 $\omega_{u,0}$，这称为基频（fundamental frequency）。当 n 不为零时，$\omega_{u,n}$ 的数值升高，但其幅度下降很快，因而有实际意义的仅至

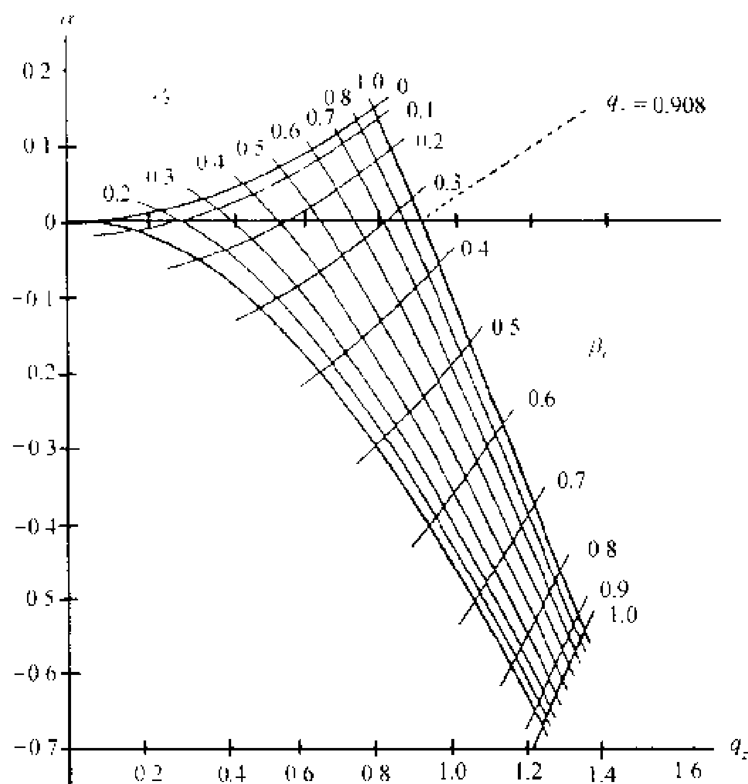


图 5.4 离子阱的稳定性图

$n=\pm1$，±2 为止，而 $\omega_{u,0}$是最重要的。因此 β_u（β_r，β_z）是描述离子运动的重要参数。

图 5.4 中从左到右的曲线是从 0 到 1 的等 β_z 线；从上到下的曲线则是从 0 到 1 的等 β_r 线。从该图可知，β_z-1 的线与 q_z 轴相交于 $q_z=0.908$ 处。

β_u 的表达式复杂，含 a_u，q_u，β_u，需设一数值，用逐次逼近（trial）法求解

从图 5.4 及式（5－30）就可以理解离子阱进行质量扫描的原理。此时不加直流电压，即 $U=0$，采用固定 Ω 的射频（典型数值为 1.1MHz 或 0.88MHz），当逐渐增加 V 时，按（5-30）式，离子的 q_z 会随之增加，而一旦到达 $q_z=0.908$ 则进入不稳定区，即 z 方向是不稳定的，故由端盖极上的小孔排出。因此当 V 逐渐增高时（如从 0 逐渐升至 7500 伏），质荷比从小到大的离子逐次排出而被记录，因而得到了质谱。

从图 5.4 也可知，离子阱如其名称所示，可以贮存离子。当不加直流电压时，$q_z<0.908$ 的离子均贮存于离子阱内。我们也可以贮存质荷比范围很窄的离子，此时可以调节 V 值，使 $q_z=0.78$，这个数值是稳定区上部顶端在 q_z 上的投影的数值，然后加一负的直流电压到环电极上，于是工作点则从 $a_z=0$，$q_z=0.78$ 的点垂直上升。仔细调节 U 值，可使工作点正好在稳定性图上部顶端（$\beta_z=1$ 与 $\beta_r=0$ 的交点）之下，因而此时仅一很窄 m/z 范围的离子贮存于离子阱之中。离子阱既能选择某一质荷比的离子贮存，由它完成时间上的串联质谱就容易理解了。

以上介绍了离子阱的两种常用操作方式，为提高分辨率或质量上限，或为一些特殊的目的，离子阱还有别的操作方式[9]。

将离子阱内部充以 10^{-3}torr 的氦气，这使得离子在阱中的运动受到阻力，较集中于中心，其结果为既提高灵敏度又显著地提高了分辨率，这样离子阱才较好地应用于有机质谱[10]。

离子阱具有如下的优点。

1. 单一的离子阱可实现多级串联质谱（MS)^n（参阅 5.5.2)。以前的串联质谱是“空间上”的串联，是由几个质量分析器串联而成，因而价格成倍增加。现在用离子阱是“时间上”的串联质谱，因而价格是最低的。离子阱的检出限很低，这也为其实现多级串联质谱提供了重要条件，现离子阱可进行多级串联质谱实验。

2. 结构简单，价格低，性能价格比高。

3. 灵敏度高，较四极质量分析器高达 10—1000 倍。

4. 质量范围大，商品仪器已达 6000。

离子阱的缺点为所得质谱与标准谱图有一定差别，这是由于在离子阱中生成的离子有较长的停留时间，可能发生离子 - 分子反应。为克服这个缺点，故采用外加的离子源，所得质谱图已便于比较。另外，在采用外加离子源之后，离子阱也就便于作为质量分析器而与色谱仪器联机（GC-MS，LC-MS)。

5.2.4 傅里叶变换质谱计（Fourier transform mass spectrometer)

准确地讲，傅里叶变换质谱计应称为傅里叶变换离子回旋共振质谱计（Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer，FT ICR)，它是在 ICR 的基础上发展起来的。

从 ICR 发展到 FT-ICR，受了 FT NMR 的很多启迪[2,11]，这是几种谱学方法相互借鉴，促进更好发展的一个突出事例。其他尚有二维谱、阵列检测（array detection)、去卷积（deconvolution)、导数光谱（derivative spectroscopy）以及和色谱联机等。

我们先看一下，什么是离子回旋共振。

在磁场中，离子会在垂直于磁力线的平面中作圆周运动。我们重取（5-4）式。

$$zevB = \frac{mv^2}{r_m} \tag{5-4}$$

消去等式两端共同的 v，注意到 $ze = q$，即离子所带电荷，及角速度 $\omega = \frac{v}{r}$，这样我们就得到离子回旋共振的常见方程：

$$\omega = \frac{qB}{m} \tag{5-33}$$

或

$$f_c = \frac{qB}{2\pi m} \tag{5-34}$$

式中 f_c 为离子回旋频率，以赫兹（Hz）计。

（5-33）式或（5-34）式给出一个很重要的概念：当存在静磁场时，不同质荷比的离子都将作圆周（回旋）运动。回旋运动的频率仅和离子的质荷比有关而和离子的动能无关。

设想在一平行板电容器中有几种质荷比的离子，在某一确定的磁感强度 B 的作用下各自有其回旋频率。设想在电容器上加某一个射频（交变）电压，而且该频率等于某

种质荷比的离子的回旋频率。在这样条件下，该离子就会从射频吸收能量而激发。由上述可知，离子的回旋频率是不变的，因此离子被激发就表现为 v 增大，r 增大，即该种离子沿一螺旋线运动，如图 5.5 所示。

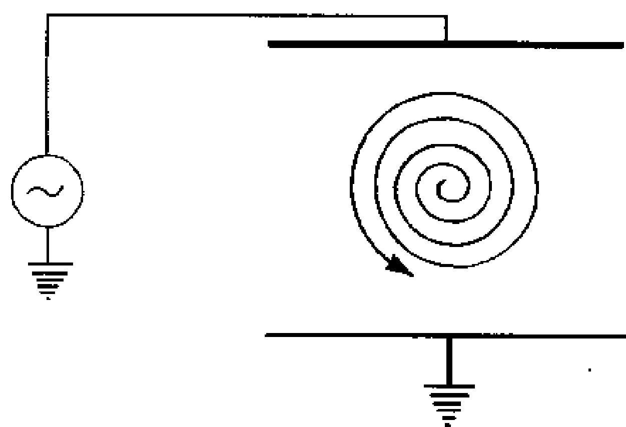


图 5.5 离子回旋共振原理

在图 5.5 中，磁力线是垂直于纸面的。

离子从交变电场吸收能量，因此称之为离子回旋共振。离子增加轨道半径则称为离子回旋运动的激发。

如果我们固定磁感强度 B，改变射频频率，我们就可以顺次激发不同质荷比的离子而得到质谱。

信号的检出可以是测量离子从外场的能量的吸收，或者加速离子直至与极板相碰而检测电流。

不论采取何种方式，均与连续波核磁共振谱仪相似，不同质荷比的离子是依次激发、检测的。

作为傅里叶变换仪器就必须同时激发检测对象，使之同时产生相应的信号，得到所有信号加和的时域信号，再经计算机进行傅里叶变换而得频域谱。从时域信号到频域谱的转换，我们已经熟悉，从仪器制造的历史眼光来看，困难较小；但要同时激发不同质荷比的离子，使之同时产生相应的信号，则比较困难。

从图 1.13 可知，在傅里叶变换核磁共振实验中，虽然在样品中不同共振频率的某种磁性核都得到激发，但（$f-f_0$）都相距不远。而现在按（5-33）或（5-34）式，离子质荷比和回旋共振频率成反比！设 $B=1$ T（特斯拉），$q=1$，当 m 从 15 到 1500u 时，离子的回旋共振频率范围从 10KHz 到 1MHz（10^6Hz）！由此可见，实现 FT－MS 的难度很大。具体的激发方式，将在后面讨论。

下面我们把 FT-MS 的过程作一较详细的讨论[G1,G3,12]。在没有对离子进行激发之前，各种质荷比的离子的回旋运动均仅有很小的半径，同一质荷比的离子的相位也是杂乱的。施加射频（交变）电场，当交变电场的频率和某种质荷比的离子的回旋频率相等时，离子的运动具有相位的相关（phase coherent），形成离子团（ion bundle，ion packet），并逐渐增大回旋运动的半径，因为离子从交变电场中吸收能量，增大了自己回旋运动的动能。该动能 E 和回旋半径 r 之间有如下的关系：

$$E = \frac{q^2 B^2 r^2}{2m} \tag{5-35}$$

上式由动能的基本公式：

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \tag{5-36}$$

再结合（5-33）式及 $\omega = \frac{v}{r}$ 即可导出。

激发方式之一为“chirp”（线性调频脉冲），即在一个短的时间进行快速频率扫描：从最低频到最高频（或反之），因而在短的时间间隔内处于宽广范围的质荷比的离子都受到激发。Chirp 激发的优点为不需要大的射频振幅，此外若扫频时单位时间变化恒定的赫芝数，则频域中部的范围强度近似相等，这意味着相应的不同质荷比的离子有较好的定量关系。Chirp 激发的缺点有下述几点：1. 在频域的低端及高端强度不够，这影响其相应的质荷比的离子的丰度。2. 不同质荷比的离子不是同时激发的，这使得频域谱的相位复杂化。3. 相比于下面要讨论的 SWIFT，不能进行离子质荷比的选择。虽然有上述缺点，由于扫频激发易于实现，也有效，因而现在应用仍不少。

另一种激发方式为贮存波形反转傅里叶变换（stored waveform inverse Fourier transform, SWIFT）[13]。它比上述的扫频激发先进。在进行 SWIFT 激发时首先设定所需要的频域的波形。由于可以进行不同的实验，所需的频域的波形是不一样的。对于检测所有质荷比的离子来说，我们则需要一个“方波”，即在所有质荷比的离子相应的频域，激发的强度都完全相等，这样就能完好地反映不同质荷比离子的数量比。若是要进行时间上的串联质谱，要选出某种质荷比的离子，则在此质荷比相应的频率处留一个窗口，使该处的激发功率为零，而其它频域处均有较强的激发，因而在激发之后，仅留下了这种质荷比的离子（其它所有质荷比的离子均被逐出）。在设定好这个频域图之后，进行反转傅里叶变换，得到对应的时域激发波形（time domain excitation waveform，横坐标为时间，纵坐标为电压振幅），用它去激发，因而可得到完好的预期效果。

下面我们讨论 FT-ICR 的信号。首先考虑离子回旋共振的信号。Comisarow 的分析[14]为大家所赞同。

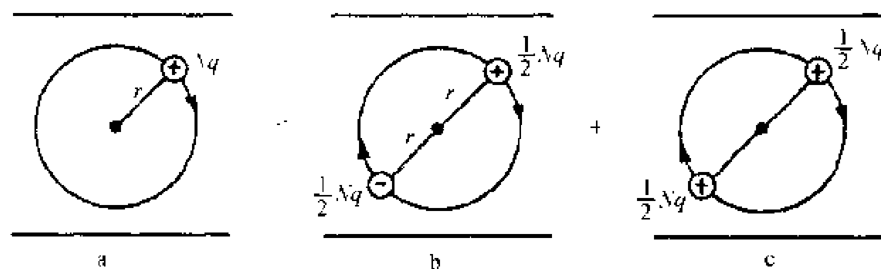


图 5.6 孤立电荷回旋运动的分解

设想孤立电荷（electric monopole）在 ICR 室中转动（图 5.6（a），磁力线垂直于纸面，ICR 室以两平行板表示）。这个回旋运动可以分解为两个回旋运动：一对相同符号的孤立电荷的转动（c）和一个电偶极的转动（b）。由图 5.6 知电偶极的大小 μ 由下式给出：

$$\mu = \frac{1}{2} Nq\ (2r)\ = Nqr \tag{5-37}$$

一对相同符号的孤立电荷的转动对上下极板不产生效应，因一对符号相同电荷，具有对称性。电偶极的转动则不然，当正电荷偏上方时，上极板会感应出负电荷；与此同时下极板因偏下方的负电荷而感应出正电荷。电偶极在不断的转动，上或下极板均交替感应出正、负电荷，此感应的信号的频率和离子回旋运动的频率相同。

定义宏观极化（矢量）$\boldsymbol{P}$（macroscopic polarization)，它是每单位体积中的偶极矩：

$$\boldsymbol{P} = \frac{\mu}{V} = \frac{Nqr}{V} \tag{5-38}$$

式中 V 为 ICR 室的体积；

$\boldsymbol{P}$ 是在不断转动的，设其转动的角频率为 ω，P 与极板垂线所形成的夹角为 θ，有

$$\theta = \omega t \tag{5-39}$$

式中 t 为时间。

极板上感应的电荷密度 σ 由（5－40）式给出：

$$\begin{aligned}\sigma &= -P\cos\theta \\ &= -\frac{Nqr}{V}\cos\omega t\end{aligned} \tag{5-40}$$

设 ICR 极板面积为 A，高度为 d，极板上总电荷为 Q，则有：

$$\begin{aligned}Q\ (t)\ &= \sigma A \\ &= -\frac{NqrA}{V}\cos\omega t \\ &= \frac{Nqr}{d}\cos\omega t\end{aligned} \tag{5-41}$$

设将两极板相连，两极板之间的电流 $I(t)$ 则为

$$\begin{aligned}I(t) &= \frac{dQ}{dt} \\ &= \frac{Nqr\omega}{d}\sin\omega t\end{aligned} \tag{5-42}$$

代入（5-33）式，有

$$I(t) = \frac{Nq^2rB}{md}\sin\omega t \tag{5-43}$$

在对分析室内各种质荷比的离子都进行激发之后，按（5-33）或（5-34）式，它们各自以其相应的频率作回旋运动，产生相应的时域信号。多种质荷比的离子的时域信号叠加在一起，这和核磁共振的 FID 是相似的。数据处理过程也是相似的，如乘以一定的窗函数。经傅里叶变换得到频域谱：谱线的频率对应着离子的质荷比；谱线的峰面积反映离子的数目。一个很有利的情况是：信号强度仅和离子数成正比而和离子质荷比的大小无关，因而能得到很好的定量结果。

离子在分析室中的运动主要为回旋运动，其频率为 f_c。为把离子限定在 z 方向（即与回旋运动面垂直的方向），在 z 方向的两端要加一定的电位，因而离子在 z 方向有一个运动。该运动也是周期性的，其频率为 f_z。此外还有一种周期性的磁子运动（magnetron motion)，有频率 f_m。虽然 $f_c \gg f_z \gg f_m$，离子在分析室中的运动毕竟是复杂的，因而不能仅用（5-34）式计算出离子的精确质量。为得到未知离子的精确质量需

要用已知离子进行标定。由于 FT-MS 测定的重复性很好，标定工作可以单独进行，不必把已知物和未知物混在一起同时测定，这给未知物精确质量的测定带来很大的方便。

下面我们讨论傅里叶变换质谱计的分辨率。从 5.1.2 已知分辨率 R 由（5-1）式给出：

$$R = \frac{m}{\Delta m} \tag{5-1}$$

对（5-34）式微分，经整理有

$$R = \frac{m}{dm} = \frac{-qB}{2\pi m df_c} \tag{5-44}$$

或再代入（5-34）式，有

$$R = \frac{m}{dm} = -\frac{f_c}{df_c} \tag{5-45}$$

从（5-44）式可知，傅里叶变换质谱计的分辨率和质量成反比，即在同样条件下，质量越低则分辨率越高，故在表明其分辨率时需注明质量。

从（5－44）式也可知分辨率 R 和磁感强度 B 成正比。实际上 B 越高除提高 R 之外也提高质量范围，因而傅里叶变换质谱计在不断提高磁感强度 B，现已有 9.4T 的商品仪器（它对应于 400MHz 的核磁谱仪的磁体的强度）。

傅里叶变换质谱计的核心为分析室。常用的分析室为立方体形，即由三对平行的极板构成。磁力线沿 z 轴方向，因此回旋运动垂直于 z 轴，在与 x 轴方向垂直的两极板上加激发射频。在与 y 轴方向垂直的两极板上检出信号。分析室的其它形状有圆柱形、长方体等。

傅里叶变换质谱计的优点十分突出。

1）傅里叶变换质谱计的分辨率极高，远远超过其它质谱计。在 $m = 1000$u 时，商品仪器的分辨率可超过 1×10^6。我们更需注意其分辨率和灵敏度不矛盾。在扇形场的质量分析器中，为提高分辨率则必须降低狭缝宽度，这导致灵敏度的下降。对傅里叶变换质谱计而言，在一定的频率范围内，只要有足够长的时间进行采样，即可获得高分辨的结果。

用傅里叶变换质谱计可得到精度最高的精确质量数，这对于得到离子的元素组成是很重要的。在由电喷雾电离，从多电荷分子离子峰簇求分子量时，傅里叶变换质谱计更显示了突出的优点，我们将在 6.1.2 中进一步讨论。

2）可完成多级（时间上）串联质谱的操作，由于它可提供高分辨的数据，因而信息量更丰富。

3）傅里叶变换质谱计一般采用外电离源。在外电离源产生的离子经离子透镜、离子导管（ion guide）进人分析室。由于这样的布局，傅里叶变换质谱计可采用各种电离方式，也便于与色谱仪器联机。

4）其它优点：灵敏度高、质量范围宽、速度快、性能可靠等。

有必要再介绍 FT-ICR 在测定离子质量上限所达到的成果。采用一定的脉冲序列，逐出质荷比小的离子，最后仅留下个别（最好是一种）大质荷比的离子，经长时间采样并测出有关数据，经计算所测（多电荷）离子质量已达 1.1×10^8Da[15]。

5.2.5 飞行时间质谱计 [time of flight, TOF (MS)]

飞行时间质谱计的核心部分是一个离子漂移管 (drift tube)。进行质量分析的原理是简单的：用一个脉冲将离子源中的离子瞬间引出，经加速电压加速，它们具有相同的动能而进入漂移管，质荷比最小的离子具有最快的速度因而首先到达检测器，质荷比最大的离子则最后到达检测器。

我们重写 (5-3) 式：

$$zeV = \frac{1}{2}mv^2 \tag{5-3}$$

故

$$v = \left(\frac{2zeV}{m}\right)^{½} \tag{5-46}$$

设漂移管长度为 L，离子的飞行时间为 t，则有：

$$t = \frac{L}{v} = L\left(\frac{m}{2zeV}\right)^{½}$$

$$= \left(\frac{m}{z}\right)^{½} \times L \times \left(\frac{1}{2eV}\right)^{½} \tag{5-47}$$

从 (5-47) 式可知，离子到达检测器的时间与其质荷比的平方根成正比。准确地测定 t 及相应的信号强度即得到了质谱 (图)。

在通常条件下，离子的飞行时间为微秒数量级，因此要求离子开始飞行的时间准确到纳秒 (ns) 数量级。

如果不采取一定的措施，飞行时间质谱计的分辨率不高。其原因为由 MALDI (参阅 5.3.5) 所产生的离子在空间、时间、动能上均有一个分布，因而同一质荷比的离子到达检测器的时间并非是由 (5-47) 式所计算出的某一固定值而是到达检测器的时间也有一个分布。也即是说同一质荷比的离子，有的速度快一些，它们和质荷比稍小的离子 (速度较小的) 同时到达；有的速度慢一些则和质荷比较大的离子 (速度较大的) 同时到达。

第一种提高分辨率的措施是在漂移管的终点加一个离子镜 (ion mirror, reflectron)，即是加一与离子相同极性的电位 (如正离子加正电位)，因此离子会逐渐停止并加速到相反方向，以一个小的角度反向飞行。这有些类似于核磁共振的自旋回波实验。速度稍大的离子，经离子镜的时间稍长一点，因此出离子镜时，与速度稍慢的离子就接近多了，分辨率得到很大的提高。但这个方法损失灵敏度，因而在要求灵敏度 (如检测高质量的离子) 时，就不采用了。

提高分辨率的第二个方法是采用时间延后聚焦 (time-lag focusing, TLF)[16]或延迟时间 (delay time)[17]，二者的原理是相似的。这样的方法的关键是在 MALDI 产生离子与对离子进行加速之间加一个时间间隔。由 MALDI 产生的离子分布于第一栅极区 (grid region)。速度较大的离子走得远，离第二栅极区近；速度较小的离子走得近，离第二栅极区远。此时正处于延迟时间，第一栅极区是未加电场的。经过一个短的延迟时间，在第一栅极区加电场，使离子往第二栅极区运动。原来离第二栅极区近的离子受此电场加速小；反之离第二栅极区远的离子，则受到较强的加速。所有的离子在第二栅极区受到一个较高的加速电压 [(5-3), (5-47) 式中的 V]，进入漂移管。由实验寻找

延迟时间的长短以及在第一栅极区（瞬时）加压的幅度，可以找到最佳的组合数值，分辨率得到很大的改善。

飞行时间质谱计有下列优点

1. 从原理可知，飞行时间质谱计检测离子的质荷比是没有上限的，这特别适合于生物大分子的质谱测定。有人预言："在几年之内 FT-MS 和 TOF 将是生物实验室仅有的两种质谱仪"。用 TOF 测定单克隆的人免疫球蛋白（monoclonal human immunoglobulin），分子量已高达 982000±2000u[18]。

2. 飞行时间质谱计要求离子尽可能"同时"开始飞行，也就特别适合于与脉冲产生离子的电离过程相搭配，现在 MALDI-TOF（参阅 5.3.5）成为一个完整的术语

3. 不同质荷比的离子同时检测，因而飞行时间质谱计的灵敏度高，适合于作串联质谱的第二级，我们在 5.5.2 中将进一步讨论。

4. 扫描速度快，适于研究极快的过程

5. 结构简单，便于维护。

飞行时间质谱计的重要缺点为分辨率随质荷比的增加而降低。从（5-47）式可知，质量越大时，飞行时间的差值越小，分辨率越低。

当飞行时间质谱计要与液相色谱-电喷雾电离（参阅 5.3.6）联机，或作为扇形磁场的质量分析器的第二级串联质谱时，原来的运作机制就必须改变，于是正交加速飞行时间质谱计（orthogonal acceleration TOF，oa-TOF）诞生。oa-TOF 是在与原来离子流运动方向相垂直的方向（周期性地）加一个脉冲电场，离子被推到该垂直的方向，偏转出的离子被加速然后漂移，可以是单程漂移或反射式的双程漂移（带离子镜时）。设离子原来的运动方向为 x，TOF 的漂移方向为 y。离子在 y 方向的运动速度比 x 方向大得多。虽则如此，不同质荷比的离子在漂移过程中仍会沿 x 方向运动，质量较大的离子在 x 方向将有更多的位移。由于这个原因，oa-TOF 的检测采用微通道板检测器（micro-channel plates，MCP），它覆盖 x 方向的一定长度，也就是说进行的是阵列检测（array detection）。

正交加速飞行时间质谱计除了使 TOF 能用于连续的离子源之外，它仍具有 TOF 的各种优点，如高灵敏度、扫描快、质量范围宽等。另外，在软件的协助下它还可用作精确质量测定，精度可在 5ppm 之内。

5.3 电离过程

电离过程和所得的质谱图密切相关，有必要很好地了解。为对电离过程有一个全面的认识，现把单独的质谱仪器及色谱-质谱联机的电离过程一并在此讨论。由于电离过程种类多，而篇幅太长也不宜，因此没讨论所有的电离过程且阐述中有简繁之分。

5.3.1 电子轰击电离（electron impact ionization，EI）

电子轰击电离以前叫电子轰击，现在叫电子轰击电离或电子电离。

电子轰击电离是应用最普遍、发展最成熟的电离方法。

按照德布洛意（De Broglie）关系式：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{5-48}$$

式中λ是动量为 mv 的粒子的波长；

h 为普郎克（Planck）常数

当电子被加速到几十 eV 时，其波长为分子大小的数量级，当这样的波紧靠分子而过或通过分子时，它可分解为一系列复杂的波，其中之一可与分子中的某一电子同相位，从而可使该电子激发而逐出。

从上述可知，称为电子电离更为贴切。

一般采用 70 伏来加速电子，故电子能量为 70eV。在此能量下得到的离子流比较稳定，质谱图的再现性较好。有机化合物的分子的电离电位一般为 7—15eV，而经电子电离后所带的能量均大大超过此数值，因此相当多的分子离子 $M^{+\cdot}$（甚至全部）会发生碎裂，产生广义的碎片离子。

由电子电离所得的质谱图中一般均为单电荷离子，即质荷比的数值为离子的质量。

对绝大多数有机化合物，EI 产生正离子。

EI 在其离子源中进行。呈气体或蒸汽的样品分子通过隙漏装置进入维持较高真空度和温度的电离室。热阴极发射电子，经加速到 70eV（特殊实验可降低该能量）飞向样品分子。加一辅助磁场，使电子运动轨迹成螺线性，可加大电子和样品分子的作用几率。

生成的离子束沿与电子束成直角的方向被某一高的加速电压（几 kV）引出

电子电离方法有如下的优点。

1. 易于实现，更重要的是所得质谱图再现性好，便于计算机检索及相互对比。

2. 含有较多的（广义）碎片离子信息；这对于推测未知物结构是非常必要的。本书第六章，质谱图的解析主要基于 EI 产生的质谱图。

由于这些优点，电子电离最为常见。

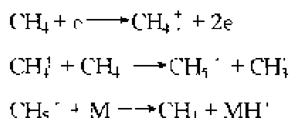
电子电离的缺点为当样品分子稳定性不高时，分子离子峰的强度低，甚至没有分子离子峰。当样品分子不能汽化或遇热分解时，则更没有分子离子峰。

为克服碎片离子峰太多而分子离子峰强度太低甚至缺少的缺点，有的离子源可快速切换 EI 和 CI，因而能得到全面的信息。总之，当 EI 谱中 $M^{+\cdot}$ 峰的强度太低时，我们都需要软电离（soft ionization）的数据相配合。

5.3.2 化学电离（chemical ionization，CI）

电子电离是电子直接与样品分子的作用。在化学电离时，样品分子的电离是经过离子-分子反应而完成的，因而有其命名。

电子电离工作在约 1.3×10^{-4}Pa，而化学电离时因有反应气，压强约为 1.3×10^{2}Pa。样品分子与反应气分子相比是极少的，所以在具有一定能量的电子的作用下，反应气的分子被电离，随后有复杂的反应过程。以甲烷反应气为例，部分反应为：



$$CH_4 + e \longrightarrow CH_4^{+\cdot} + 2e$$
$$CH_4^{+\cdot} + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3^\cdot$$
$$CH_5^+ + M \longrightarrow CH_4 + MH^+$$

上面式子中，M 代表被分析的样品分子，由它生成了准分子离子 MH^+。当以氨作反应气而 M 较反应气碱性强些时，易生成 MH^+，若较弱则易生成 MNH_4^+。实际情况可能同时生成这两种离子。由上列的反应尚可生成 $M-H^+$。不管怎样，都属于准分子离子之列。

在一个较长的时期，CI 一直是正离子模式。以后也发展了负离子模式，即由 CI 产生负离子（随之就检测负离子） 例如发生下述反应：



$$X + M \longrightarrow [M-H] + H$$

式中 M 仍表示被检测的分子。

当然，产生负离子的过程也是复杂的，上式仅为过程之一。

负离子化学电离应用于具有强的电子亲和力的化合物。

综上所述，CI 可能产生多种准分子离子，如何求得分子量，请阅 6.1.3。

反应气除甲烷和氨之外，尚有异丁烷、甲醇等。

由化学电离产生的准分子离子过剩的能量小，因此化学电离属于软电离技术之一。准分子离子又是偶电子离子，较 EI 产生的 M^+（奇电子离子）稳定，因它没有由奇电子离子进行的诸多碎裂反应，两种因素使 CI 谱的准分子离子峰的强度高，便于由它推算分子量。

准分子离子的碎裂方式主要是失去中性小分子 HY，Y 为卤原子，OR，NR_2 等原来分子中存在的基团。按质子亲和力 PA（proton affinity）有如下的顺序[19]：



$$HBr, HCl, HI > H_2O > H_2S > HCN > C_6H_6 > CH_3OH > CH_3COOH > NH_3$$

CI 谱中碎片离子峰少，强度低。总的讲，CI 谱和 EI 谱构成较好的互补关系。

CI 谱的另一优点为较之于 EI 谱反映异构体的差别要好些，本书 10.2 中将举一些例子。

5.3.3 场电离（field ionization）和场解析（field desorption）

当样品蒸汽邻近或接触带高的正电位的金属针时，由于高曲率半径的针端处产生很强的电位梯度，样品分子可被电离，这称为场电离。

场电离要求样品分子处于气态，灵敏度又低，因而应用逐渐减少。

场解析的原理与场电离相同，但样品是被沉积在电极上。为增加离子的产率，电极上有很多微针（microneedles）。在电场的作用下（或再辅以温和地加热），样品分子不经汽化而直接得到准分子离子，因而场解析适合于难汽化的、热不稳定的样品，如肽类化合物、糖、高聚物、有机酸的盐、有机金属化合物等。

由场解析所得的质谱中准分子离子峰强，碎片离子很少，为得到较多的结构信息需进行碰撞诱导断裂（collision induced dissociation，CID）。

5.3.4 快原子轰击（fast atom bombardment，FAB）和液体二次离子质谱（liquid secondary ion mass spectrometery，LSIMS）

自 80 年代以来，快原子轰击是一种广为利用的软电离技术。

快原子轰击利用重的原子：Xe 或 Ar，有时也用 He。惰性气体的原子首先被电离，然后被电位加速，使之具有较大的动能。在原子枪（atom gun）内进行电荷交换反应：

Ar^+（高动能的）+ Ar（热运动的） → Ar（高动能的）+ Ar^+（热运动的）

低能量的离子被电场偏转引出，高动能的原子则对靶物进行轰击。

样品调在基质之中。常用的基质有甘油、硫代甘油（thioglycerol）、3-硝基苄醇（3-nitrobenzylalcohol）、三乙醇胺（triethanolamine）、聚乙二醇（polyethylene glycol）等，它们都具有低的蒸汽压。快原子轰击到靶上时，其动能以各种方式消散，其中的有些能量导致样品的蒸发和离解。高极性、难汽化的有机化合物都可采用此电离方法。由于基质的存在，表层的样品分子可不断更新。总的讲，基质应具有流动性、低蒸汽压、化学惰性、电解质（electrolytic）性质和好的溶解能力。

由快原子轰击得到的准分子离子峰的组成较复杂：除质子转移之外尚可能加合基质分子及金属离子（当有金属盐存在时）。由快原子轰击所得质谱也有碎片离子峰因而也提供了结构信息。基质分子也会产生相应的峰，以甘油为例，会有 m/z93，185，277 等。

基质的改变会使快原子轰击质谱变化，文献［20］是一例。

快原子轰击也可以产生负离子并随后进行检测。

也可以用重离子来取代原子进行轰击，如使用 Cs^+。Cs^+ 是一级（primary）离子，经其轰击产生的离子就是二次离子。早期的二次离子质谱用于固体表面分析，而现在是液体样品的分析，为区分二者，叫做液体二次离子质谱 LSIMS。

5.3.5 基质辅助激光解析电离（matrix – assisted laser desorption – ionization，MALDI）

相对于前述的 CI，FD，FAB 等软电离技术，MALDI 的发展较晚，但已显示它的重大作用[21,22]。

对于热敏感的化合物，如果对它们进行极快速的加热，可以避免其加热分解。利用这个原理，曾用^{252}Cf 作为电离方法。^{252}Cf 进行放射性裂变，在裂变的瞬间产生裂变碎片（如 Ba 和 Tc）它们在极短的时间内穿越样品，局部产生高达等离子体（plasma）的高温，对热敏感或不挥发的化合物可从固相直接得到离子从而进行质谱分析。

采用脉冲式的激光是与之类似的：在一个微小的区域内，在极短的时间间隔（纳秒数量级），激光可对靶物提供高的能量。

MALDI 的方法如下。将被分析物质（μmol/L 级浓度）的溶液和某种基质（m mol/L 级浓度）溶液相混合。蒸发溶剂，于是被分析物质与基质成为晶体或半晶体（semi-crystalline）。用一定波长的脉冲式激光进行照射。基质分子能有效地吸收激光的能量，使基质分子和样品投射到气相并得到电离。

常用的基质有 2，5-二羟基苯甲酸（2，5-dihydrobenzoic acid）、芥子酸（sinapinic acid）、烟酸（nicotinic acid）、α-氰基-4-羟基肉桂酸（α-cyano-4-hydroxycinnamic acid）等。

采用 MALDI 法的优点主要有下列两点。

1．使一些难于电离的样品电离，且无明显的碎裂，得到完整的被分析物的分子的电离产物，特别是在生物大分子：肽类化合物、核酸等取得很大成功。

2．由于应用的是脉冲式激光，特别适合于与飞行时间质谱计相配，因而我们常可见到 MALDI-TOFMS 这个术语。

当然，MALDI也可以与离子阱类型的质量分析器相配。

由MALDI所得的质谱图中，碎片离子峰少，谱图中有分子离子、准分子离子及样品分子聚集的多电荷离子。

5.3.6 大气压电离（atmospheric pressure ionization，API）

大气压电离是主要应用于高效液相色谱HPLC和质谱计联机时的电离方法。它包括电喷雾电离（electrospray ionization，ESI）和大气压化学电离（atmospheric pressure chemical ionization，APCI）

1. 电喷雾电离

样品溶液从具有雾化气套管的毛细管端流出，在流出的瞬间受到下列几方面的作用，在大气压下喷成在溶剂蒸汽中的无数细微带电荷的液滴：

1）管端加几千伏的高电压。

2）雾化气（常用氮气）的吹带。

3）一定的温度。

液滴在进入质谱计之前，沿一管子运动。该管是被不断抽真空的，且管壁保持适当的温度，因而液滴不会在管壁凝聚。液滴在运动中，溶剂不断快速蒸发，液滴迅速地不断变小，由于液滴是带电荷的，表面电荷密度不断增大。在这样的情况下，就会从液滴排出溶剂和样品的分子和离子。产生的离子可能具有单电荷或多电荷，这和样品分子中酸性和碱性基团的数量有关。通常小分子得到带单电荷的准分子离子（因有离子分子反应）；生物大分子则得到多种多电荷离子，在质谱图上得到多电荷离子的峰簇（cluster）。由于检测多电荷离子，这使质量分析器检测的质量可提高几十倍甚至更高。

电喷雾电离是很软的电离方法，它通常没有碎片离子峰，只有整体分子的峰。这对于生物大分子的质谱测定是十分有利的。

2. 大气压化学电离

样品溶液仍由具有雾化气套管的毛细管端流出，被氮气流雾化，通过加热管时被汽化。在加热管端进行电晕（corona）尖端放电，溶剂分子被电离，以后是前述的CI的过程（现在的溶剂分子相对于其反应气分子），得到样品分子的准分子离子。

由于要求样品分子汽化，因而大气压化学电离的对象为弱极性的小分子化合物。

电喷雾电离和大气压化学电离都是很软的电离方法，易于得到样品的分子量。为得到进一步的结构信息需进行碰撞诱导断裂CID，这在HPLC与MS的接口（interface）中可完成。通过对其中电压的调节，可以得到不同断裂程度的质谱。

5.4 亚稳离子及其检测

质谱图提供两方面的信息。

1. 从分子离子峰（或从准分子离子峰，多电荷的分子离子峰簇等）得到分子量，进而有可能得到元素组成式

2. 从（广义）碎片离子峰得到样品分子结构单元及其相互连接关系的信息。

总之，质谱图中的碎片离子峰是重要的，但是当有大量的碎片离子峰时，信息的分析往往仍有很大的困难，例如，我们不知道哪些（广义）碎片离子峰是由分子离子峰产生的？这些（一级）碎片离子峰又分别产生了哪些（二级）碎片离子？即如能了解离子之间的“亲缘”关系，这对于推测结构是很有用处的。亚稳离子正是能提供离子间的“亲缘”关系的信息。因此围绕亚稳离子的研究，构成有机质谱中一个十分活跃、进展迅速的分支，因而有必要将它进行系统的讨论。

本节的讨论原则上限于EI源和双聚焦的质量分析器的。这是因为EI源可产生大量的碎片离子。其它电离方法由于缺乏碎片离子因而需采用CID，我们将在5.5中讨论。当采用扇形电场和扇形磁场构成的质量分析器时，已形成了一整套检测亚稳离子的方法，因而在此进行系统地讨论。

在双聚焦质谱仪中，不论静电分析器与磁分析器谁在前面，总存在三个无场区(field-free region，FFR)。第一无场区在离子源与第一个分析器之间，第二无场区在两个分析器之间，第三个无场区在第二个分析器与检测器之间。图5.7为常见的前置型双聚焦质谱仪三个无场区的示意图。

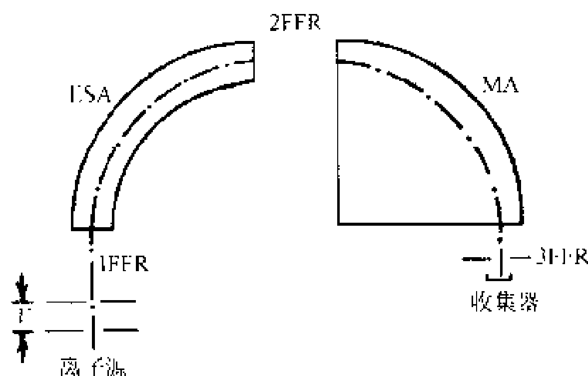


图5.7 前置型质谱仪的三个无场区

因生成多电荷离子的几率远比生成单电荷离子小，为简化计算公式，本节内所有公式的推导均取 $z=1$，相应地，离子的质荷比为 m/e

在讨论亚稳离子时，以动量 mv 来讨论是方便的。从（5-3）式：

$eV=\frac{1}{2}mv^2$，可得

$$mv=\sqrt{2eVm} \tag{5-49}$$

而从（5-4）式可得：

$$mv=r_mBe \tag{5-50}$$

从（5-50）式可知，不同质荷比的离子，它们在磁分析器中偏转的半径是和其动量成正比的，而动量又是和离子质量 m 的 $\frac{1}{2}$ 次方成正比的。

在讨论亚稳离子的产生及检测时，先针对常见的（亦即前置型的）质谱仪进行讨论。

5.4.1 在第二无场区产生的亚稳离子

离子在离子源中运动的时间，其数量级为 10^{-6}s，离子从离子源到达检测器的时间，其数量级为 10^{-5}s。“正常离子”（非亚稳离子）内能相当高时，具有高的分解反应速度常数，其寿命小于 10^{-5}s，它们在离子源内即分解了。当正常离子具有小的内能时，分解反应速度常数相对较小，其寿命大于 10^{-5}s，足以到达检测器。寿命介于

10^{-5}—10^{-6}s 的离子，在到达检测器之前有相当大的可能性进行分解反应：



$$m_1^+ \longrightarrow m_2^+ + N \tag{5-51}$$

式中 m_1^+ 为母离子；

m_2^+ 为子离子；

N 为中性碎片，其质量为 $m_1 - m_2$。

需说明的是，在本节将不区分奇电子离子和偶电子离子，m_1^+ 或 m_2^+ 可以是奇电子离子，也可以是偶电子离子。在本节，不采用$^{+\cdot}$ 或$^{+}$ 的符号。

反应（5-51）可以在双聚焦质谱仪内任何无场区或（有）场区发生。在两个场区内产生的 m_2^+，因其动量低于正常离子的动量，因此被偏转掉。在第三无场区产生的 m_2^+，将同正常离子一起进入检测器（如在检测器上加一定数值的排斥电压，具有较小动量的 m_2^+ 可不进入检测器）。因此我们感兴趣的亚稳离子是在第一、第二无场区所产生的亚稳离子，现在所讨论的是在第二无场区所生成的亚稳离子的检测。

相应于式（5-3），现有

$$eV = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \tag{5-52}$$

式中 m_1 为 m_1^+ 的质量；

v_1 为 m_1^+ 被加速后的速度。

m_1^+ 分解为 m_2^+ 和 N，m_2^+ 具有 m_1^+ 的速度，即

$$v_2 = v_1 \tag{5-53}$$

在磁分析器中，m_2^+ 仍做圆周运动，但它和正常离子（m_1^+）偏转不同。

相应于（5-4）式，现有：

$$ev_1 B = \frac{m_2 v_1^2}{r_m} \tag{5-54}$$

联立解（5-52）及（5-54）式，消去 v_1，整理后可得：

$$r_m = \frac{1}{B}\sqrt{2V \frac{m_2^2}{m_1} \frac{1}{e}} \tag{5-55}$$

或

$$\frac{m_2^2}{m_1 e} = \frac{B^2 r_m^2}{2V} \tag{5-56}$$

对比上式和（5-6）式，我们可以看到，这样的 m_2^+ 离子将被记录在 $\frac{m_2^2}{m_1}$ 的地方，它的"表观"质量数比 m_2 还小。记为：

$$m^* = m_2^2 / m_1 \tag{5-57}$$

由于 m_1^+ 裂解时，部分内能转换为动能（后面要进一步讨论），亚稳离子的峰将有不同程度的扩散，扩散可宽达 2—3 个质量单位。

在从 m^* 确定 m_1^+ 及 m_2^+ 时，有两个困难：1）m^* 的峰较宽，位置不易精确判定；2）m^* 有可能不只对应一组解。这时应考虑下面两点：1）真正的一组 m_1^+、m_2^+、m^* 应符合关系式（5-57）。2）m_1^+ 的分解有一定几率：一方面，m_1^+ 能产生可记录的亚稳离子；另一方面，可记录到正常的 m_1^+、m_2^+，且在一般情况下 m_1^+、m_2^+ 都有相当强

度。因此，一般只需在 m^* 的右侧（高质量方向）较强的峰中间去寻找 m_1^+ 和 m_2^+，然后用（5-57）式进行验算。

上述所讨论的亚稳离子产生在第二无场区，它们可以被标记为$^2m^*$。

5.4.2 在第一无场区产生的亚稳离子

m_1^+ 在第一无场区分解，m_2^+ 只具有正常离子动能的 m_2/m_1 倍。静电分析器的电场强度是和正常离子的动能相匹配的（因此静电分析器的电场强度和加速电压 V 是相匹配的），亚稳离子比正常离子动能小，在静电分析器中将碰到内壁而被中和。它们在常规条件下不能通过静电分析器，自然也就不能检测到。

为使在第一无场区产生的亚稳离子可通过静电分析器，有下述两种办法。

1. 提高离子的加速电压

该法简称 HV 法（high-voltage scan）。在用 HV 法时，静电分析器的电压保持在原来的正常工作值不变，亦即只有正常动能的离子能通过静电分析器。

对 m_1^+ 有：

$$eV_1=\frac{1}{2}m_1v_1^2 \tag{5-58}$$

m_2^+ 具有的动能为

$$\frac{1}{2}m_2v_2^2=\frac{1}{2}m_2v_1^2=\frac{m_2}{m_1}\times\frac{1}{2}m_1v_1^2 \tag{5-59}$$

代入（5-58）式，

$$\frac{1}{2}m_2v_2^2=\frac{m_2}{m_1}eV_1 \tag{5-60}$$

现提高加速电压，使之从 V_1 提高到 V_1'，并符合：

$$V_1'=\frac{m_1}{m_2}V_1 \tag{5-61}$$

将其代入（5-60）式，则 m_2^+ 所具有的动能为：

$$\frac{1}{2}m_2v_2^2=\frac{m_2}{m_1}eV_1'=\frac{m_2}{m_1}e\frac{m_1}{m_2}V_1=eV_1 \tag{5-62}$$

即在按（5-61）式提高加速电压的情况下，m_1^+ 分解产生的 m_2^+ 具有正常离子的动能，因此它们能通过静电分析器。反之，在电离室内产生的正常离子，则因加速电压的提高，动能过大，在静电分析器中会碰到外壁，不能通过，因此，这个方法也称为散焦（defocussing）方法。

需注意的是，经提高加速电压之后，由 m_1^+ 分解产生的 m_2^+ 离子具有正常离子 m_2^+ 的动能，也有正常离子 m_2^+ 的相同动量，通过磁分析器时，按式（5-50），仍在正常条件下 m_2^+ 的地方出峰，就像在正常条件下离子源内就产生了 m_2^+，然后被加速，通过两个分析器，最后被记录下来的一样。

调节加速电压在某一较低值（如 2kV），调节 B，使我们感兴趣的 m_2^+ 正常离子达到检测器，然后固定 B。以后扫描加速电压，从上述的该较低值逐渐升高至允许的最高

值。当不同质量的母离子在第一无场区分解，产生固定质量的 m_2^+ 时，相应的亚稳离子都可检测到。即通过扫描加速电压可找到产生某一子离子的所有母离子。

采用HV法时，因所有正常离子均不能通过静电分析器，所以质谱噪声信号很弱，质谱仪可检测到很弱的亚稳离子信号（相当于正常质谱基峰的百万分之一）。因此，相比于在常规质谱中的亚稳离子（亦即在第二无场区产生的亚稳离子，它们与正常离子同时被记录下来）的检测，用HV法可以记录到更多的亚稳离子。

HV法的缺点是由改变加速电压引起的。加速电压 V 高时，质谱仪器的分辨率、灵敏度均高。用HV法时，V 改变，离子源的工作条件改变，不同的母离子（对应的加速电压不同）的测定条件不同，其相对丰度测不准。

用这种扫描、记谱方法当然也不能区分开同一名义质量，实际元素组成不同的母离子。解决这个问题的办法或用串联质谱、或用同位素标记。

2. 扫描 E（静电分析器电压）法

如前所述，在第一无场区，m_1^+ 分解产生的 m_2^+ 所具有的动能为 $\frac{m_2}{m_1}eV$，不能通过静电分析器。如果将静电分析器电压降至 $\frac{m_2}{m_1}E$，此亚稳离子即可通过静电分析器，自然，所有正常离子都不能通过静电分析器（它们的动量太大，打在静电分析器外侧被中和）。

改变静电分析器电压并未改变离子从离子源所获得的能量，因此5.4.1中的结论 $m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$ 是仍然成立的，所以，用此法记录的亚稳离子的位置仍在 $m_2 \cdot \frac{m_2}{m_1}$ 处。

扫描 E 法因其在尽可能高的电压下操作，离子源一直处于最佳的工作状态，仪器的分辨率、灵敏度都较高。采用 E 扫描时，扫描的幅度比HV法宽。但是，当子离子的动量很低时（此时对应低的 E 值），电子倍增器的效率下降。

扫描 E 法更多地用在离子动能谱和质能谱中，后面将进一步讨论。

5.4.3 离子动能谱

离子动能谱（ion kinetic energe spectrum，IKES）基本原理如5.4.2中所述。

测定IKES用的是常用的前置型双聚焦质谱仪。

在静电分析器的出口狭缝后，放一个电子倍增检测器。当加速电压保持不变，而从高到低扫描静电分析器电压 E 时，由这个电子倍增检测器可记录下在第一无场区产生的所有亚稳离子。因为扫描 E 时，对应地记录了不同动能的离子，所记录的是能量谱，故该谱称为离子动能谱。

离子动能谱对化合物的结构很敏感。很多异构体在常规的质谱中可能很近似，甚至找不到差别，但在离子动能谱上可反映出差别；加上离子动能谱的灵敏度又高。因此它能给出化合物的很好“指纹”。

但离子动能谱中峰的重叠现象是严重的，因不同的母离子-子离子对的质量比：$\frac{m_2}{m_1}$、$\frac{m_2'}{m_1'}$、$\frac{m_2''}{m_1''}$、可能很邻近，特别是分子离子顺次掉H和掉 H_2 时，$\frac{M-1}{M}$、$\frac{M-2}{M-1}$、

数值很接近。

为确定到底是哪一对母离子-子离子，需将静电分析器后的检测器升出或降下，让离子流进入磁分析器，由磁分析器可记下 m_2^+ 的峰$\left(注意，它记录的位置在 m_2\cdot\frac{m_2}{m_1}\right)$、结合离子动能谱的横坐标：$\frac{E'}{E}=\frac{m_2}{m_1}$，$m_1$ 和 m_2 均可计算出来。

图 5.8 为离子动能谱例，从该图可见异构的单萜烯质谱很相近，难以区分，但从 IKES 可区分不同的异构体。

5.4.4 质能谱

质能谱即质量分析的离子动能谱（mass-analyzed ion kinetic energy spectrum，MIKES），也被称为子离子的直接分析（direct analysis of daughter ions，DADI）

测定质能谱用的是倒置型双聚焦质谱仪。第一个分析器是磁分析器。通过它，可以选出某种感兴趣的离子以进行研究。该离子在第二无场区裂解，产生各种子离子，通过扫描静电分析器的电压，可将选定母离子的不同子离子$\left(它们出现在\frac{m_2'}{m_1}E、\frac{m_2''}{m_1}E、\frac{m_2'''}{m_1}E\cdots\right)$记录下来。亦即通过质能谱可以记录任一选定的母离子的所有子离子。

质能谱具有下述的优点：

1）骨架相同，支链不同的化合物在通常的质谱中不易区分，利用质能谱则易解决此问题，因可以选出带支链的离子进行分析。

2）可用于混合物的分析。磁分析器把混合物的不同的分子离子分开。它比气相色谱分离速度快、效果好。如若采用软电离技术，使碎片离子降到最低的丰度，这自然更理想。

3）如在磁分析器之后，设立碰撞活化的装置（关于碰撞活化，见 5.4.6），产生亚稳离子的几率加大，可得到更多的信息（所感兴趣的离子较好地碎化，然后被检出）。

5.4.5 联动扫描

除非特别指出，本小节所讨论的仪器均为前置型双聚焦质谱仪。

前述的 HV 法或扫描 E 法都有一些缺点，联动扫描（linked scanning）较之则有明显优点。

质谱仪的三个参数为 B、E、V，联动扫描时，其中一个参数保持常数，另两个参数则按一定关系而变化。

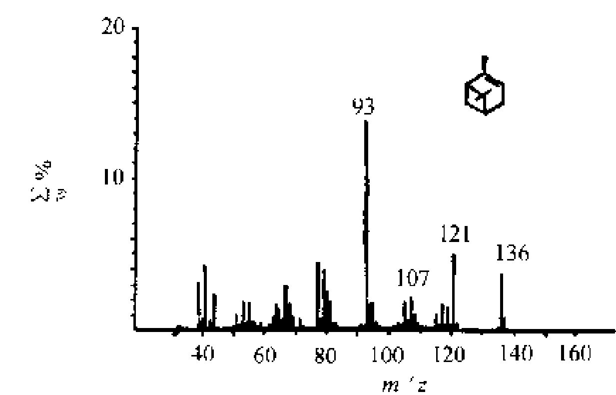
1. B/E 扫描

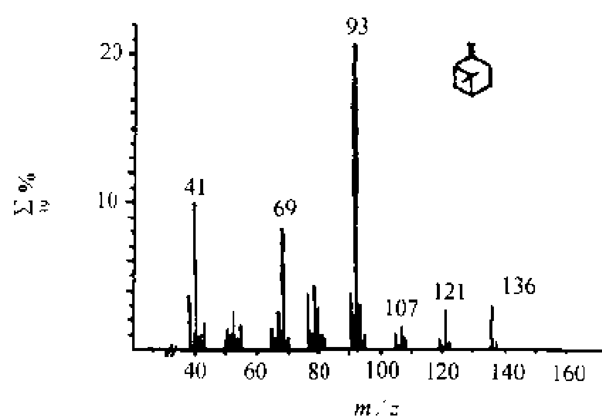
这是使用最广泛的联动扫描。

由于 V 保持不变，它避免了 HV 法的缺点。

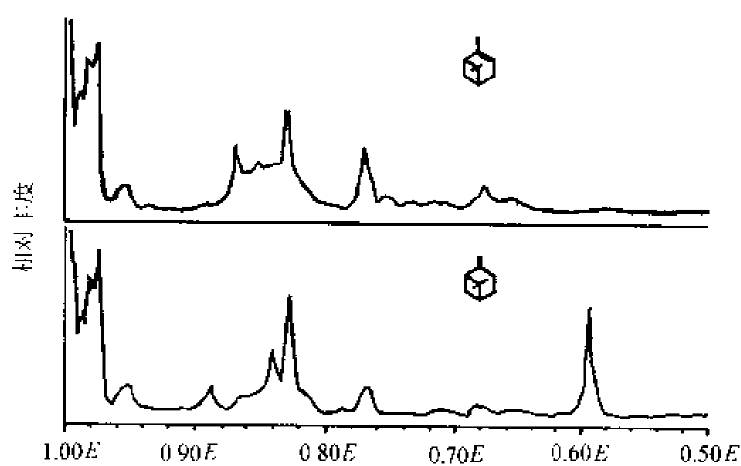
此联动扫描给出选定母离子的所有子离子。在调节仪器时，在某条件下（V、E_1、B_1）正常离子 m_1^+ 被检测，由此确定 B 和 E 的比值。

在第一无场区，一部分 m_1^+ 分解为 m_2^+。





(a)



(b)

图 5.8　α-蒎烯和β-蒎烯的质谱 (a) 及 IKES (b)[23]

设 E_1、B_1 为正常离子 m_1^+ 通过静电分析器的电压及通过磁分析器时的磁感强度，在第一无场区内由 m_1^+ 分解出的 m_2^+ 通过静电分析器的电压及通过磁分析器时的磁感强度分别为 E_2、B_2。

为使 m_2^+ 通过静电分析器，如前所述，应有

$$E_2 = E_1 \frac{m_2}{m_1} \tag{5-63}$$

为使正常离子 m_1^+ 通过磁分析器，运用式（5-50）

$$r_m B_1 e = m_1 v_1 \tag{5-64}$$

由 m_1^+ 分解产生的 m_2^+ 要在同样的曲率半径 r_m 通过磁分析器，m_2^+ 的有关参数也应满足（5-50）式，即应有

$$r_m B_2 e = m_2 v_2 \tag{5-65}$$

但，$v_2 = v_1$ 所以有：

$$r_m B_2 e = m_2 v_1 \tag{5-66}$$

联立式（5-64）及（5-66）有： $B_2/B_1 = m_2/m_1$ （5-67）

联立式（5-63）及（5-67）可得：

$$\frac{B_2}{B_1} = \frac{m_2}{m_1} = \frac{E_2}{E_1}$$

亦即

$$\frac{B_2}{E_2} = \frac{B_1}{E_1} = \text{常数} \tag{5-68}$$

此常数的值与 m_1 的值有关。

因此，在正常操作时，由指定的 m_1 找出 B_1 和 E_1 的比值。以后联动扫描 B 和 E，二者同时下降但比值保持恒定，m_1^+ 在第一无场区产生的所有子离子均可被记录。由这样的一张联动扫描图可找出某一母离子所产生的所有子离子，大大有利于母离子结构的确定。

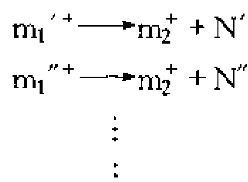
由于 B/E 联动扫描时，是在 $v_2 = v_1$ 的前提下收集的 m_2^+ 离子，因此，B/E 联动扫描所记录的亚稳峰形较窄，有较好的分辨率。

2. B^2/E 扫描

用此联动扫描可找出给定子离子的所有母离子。

V 仍是固定值（因而也就避免了 HV 法的缺点）。常规操作时，检测离子 m_2^+ 有一组参数：B_2、E_2。

在第一无场区：



为使分解产生的 m_2^+ 通过静电分析器，应有

$$eE_2' = \frac{m_2 v_2^2}{r_e} = \frac{m_2 v_1^2}{r_e} \tag{5-69}$$

式中 v_1 为 m_1^+ 的速度

在磁分析器，按式（5-50），应有：

$$r_m B_2' e = m_2 v_2 = m_2 v_1 \tag{5-70}$$

经整理得：

$$\frac{(5\text{-}70)^2}{(5\text{-}69)}$$

$$\frac{B_2'^2}{E'_2} = \frac{m_2 r_e}{r_m^2 e} \tag{5-71}$$

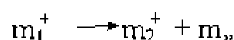
因 m_2 已确定，所以 B_2^2/E_2 = 常数。

从常规操作，在 m_2^+ 被检测时，有参数 V、E_2、B_2。由此可求出 B_2^2/E_2 之值。以后即进行 B^2/E 的联动扫描，B、E 都降低但保持 B^2/E 为常数，这样，在第一无场区产生的 m_2^+ 的所有母离子（$m_1'^+$、$m_1''^+$、$m_1'''^+\cdots$）都被检测出来（B、E 的值越低，对应的 m_1^+ 的质量数越大）。

3．丢失固定中性碎片的扫描

这种联动扫描研究某给定中性碎片的母-子离子对。

设在第一无场区发生了下列反应：



$$m_1^+ \longrightarrow m_2^+ + m_n$$

其中 m_n 为给定质量 m_n 的中性碎片。

按前面的讨论，为使 m_2^+ 通过静电分析器；必须降低静电分析器电压。重写式（5-63）

$$m_2/m_1 = E_2/E_1 \tag{5-63}$$

将此比值命名为 R

$$R = E_2/E_1 = m_2/m_1 = \frac{m_1 - m_n}{m_1} = 1 - \frac{m_n}{m_1} \tag{5-72}$$

$$m_1 = m_n/(1-R) \tag{5-73}$$

如在 5.4.2 中的 2 所述，在降低静电分析器电压时，该亚稳离子仍记录在 m_2^2/m_1 处。

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} = m_2 R = (m_1 - m_n) R \tag{5-74}$$

将（5-73）式代入（5-74）式

$$m^* = \left(\frac{m_n}{1-R} - m_n\right) R = m_n R^2/(1-R) \tag{5-75}$$

因此

$$\frac{m^*}{e} = \frac{m_n R^2}{(1-R)e} \tag{5-76}$$

联立（5-76）与（5-56）式，得

$$\frac{m^*}{e} = \frac{m_n R^2}{(1-R)e} = \frac{B^2 r_m^2}{2V} \tag{5-77}$$

此即
$$\frac{B^2(1-R)}{R^2}=\frac{2Vm_n}{{r_m}^2e} \tag{5-78}$$

从（5-78）式可知，当 m_n 给定时、等式右端为常数。因此，当保持$\frac{B^2(1-R)}{R^2}$为常数扫描时，凡是在第一无场区所发生的失去给定质量数 m_n 的中性碎片的分解反应，其分解反应产生的离子都可以通过静电分析器和磁分析器而被检测，即通过此扫描可以找到失去给定 m_n 的若干母-子离子对。

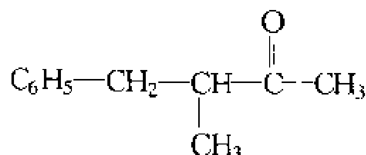
当采用串联的四极质谱时，这样的分析就十分简单了（参阅 5.5.2）。

这种联动扫描可提供结构信息。如我们研究醇类化合物，取 $m_n=18$ ，通过联动扫描可以找到失水的所有母-子离子对。

5.4.6 亚稳离子所提供的信息

前面介绍了几种亚稳离子的检测方法，在后面 5.5 中将讨论的串联质谱和碰撞活化也涉及亚稳离子。通过这些方法，我们都可以找到有机质谱反应的若干母-子离子对。分析所找出的母-子离子对，可以得到关于质谱反应机理、离子结构、结构单元的连接顺序等信息；亚稳离子的检测在混合物的分析等方面也起重要作用。下面仅举少数例子说明亚稳离子所提供的信息。

1．有机质谱反应的机理



的质谱中，分子离子峰 m/z162 有一定强度，低质量方向的强峰有 m/z 147、119、105、91 等。显然，m/z147 为 $M-CH_3$，但掉下的甲基是哪个甲基呢？

从亚稳离子的检测知道分子离子有下面两个碎裂途径：



1）m/z 162→m/z 147→m/z 119→m/z 91



2）m/z 162→m/z 147→m/z 105

过程 1）为 M－15、M－15－28、M－15－28－28，结合化合物结构式可知分子的碎裂过程为分子离子顺次失甲基、羰基、C_2H_4，最后生成苄基离子。从这个顺序可知最开始所失的甲基为羰基上的甲基。类似的分析可知，过程 2）为先失去 CH 上的甲基，然后失 O═C═CH_2，生成了 $C_6H_5—CH_2—CH_2{}^{\rceil +}$。

2．离子的结构

从母-子离子系列的分析，自然也就知道了有关碎片离子的结构，如上面的例子中 m/z 105为苯乙基离子。

再如某已知结构的甾体化合物（具有四个环：A、B、C、D），它的质谱显示分子离子峰 m/z 320。在其质谱中有一强峰 m/z 122，希望知道此离子的结构。

通过亚稳离子的检测知道该分子离子有两条碎裂途径。从母-子离子对的质量差值知一碎裂途径为分子离子失 D 环再失 A、B 环产生 m/z 122；另一碎裂途径为分子离

子失 A、B 环再失 D 环。从上面的结果可知 m/z 122 的离子只有单一的结构（C 环）。在 5.5.4 中将叙述的碰撞活化裂解谱可提供更确切的离子结构信息。

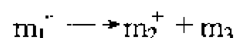
3. 结构单元的连接顺序

从分子离子的子离子系列的分析可得到化合物各结构单元连接顺序的可靠信息。虽然本章最后一个例题讨论了氨基酸连接序列的确定，但那样的分析结果没有经由亚稳离子分析而得的结果可靠。

5.4.7 离子分解时内能的释放及亚稳离子的峰宽[G6]

以前的所有关于亚稳离子的讨论都假定在离子分解时没有内能（激发能）往动能的转变。如果这个假定成立，亚稳离子的峰应是一个尖锐的峰。事实上并非如此，在第二无场区产生的亚稳离子（它们在通常扫描磁场的工作方式下，和普通离子一起被检出）峰变宽的现象最为显著，因此，离子分解时内能往动能的转换是不能忽视的。

设在第二无场区发生了离子分解反应：



$$m_1^+ \longrightarrow m_2^+ + m_3$$

设：$\boldsymbol{v}_1$为 m_1^+ 的速度，$\boldsymbol{u}_2$、$\boldsymbol{u}_3$ 分别为 m_2^+、m_3 相对于质心的运动速度。应有：

m_2^+ 的运动速度 $\quad \boldsymbol{v}_2 = \boldsymbol{v}_1 + \boldsymbol{u}_2 \qquad (5\text{-}79)$

m_3 的运动速度 $\quad \boldsymbol{v}_3 = \boldsymbol{v}_1 + \boldsymbol{u}_3 \qquad (5\text{-}80)$

离子分解时，应满足能量守恒定律：

$$T + \frac{1}{2}m_1 v_1^2 = \frac{1}{2}m_2\ (v_1+u_2)^2 + \frac{1}{2}m_3\ (v_1+u_3)^2 \tag{5-81}$$

式中 T 为 m_1^+ 分解时，由内能转换成的动能；

m_1、m_2、m_3 分别为 m_1^+、m_2^+、m_3 的质量。

m_1^+ 分解时，动量应守恒。相对于质心，有：

$$m_2\boldsymbol{u}_2 + m_3\boldsymbol{u}_3 = 0 \tag{5-82}$$

将（5-81）式展开并把（5-82）式代入得：

$$T = \frac{1}{2}m_2 u_2^2 + \frac{1}{2}m_3 u_3^2 = \frac{m_1 m_2}{2m_3}u_2^2 \tag{5-83}$$

或

$$u_2 = \left(\frac{2m_3 T}{m_1 m_2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5-84}$$

从（5-83）或（5-84）式可知，由于离子分解反应时内能的释放（$T>0$），m_2^+ 离子的速度 $\boldsymbol{v}_2$ 有别于 m_1^+ 离子的速度 $\boldsymbol{v}_1$（$u_2 \neq 0$），因此，每次分解反应所产生的 m_2^+ 离子被记录的位置不是准确的一点而是有一定的扩散，形成一定的亚稳离子峰形。u_2 的数值越大，T 的数值也越大，亚稳峰将越宽。

计算亚稳峰的宽度有很大困难。首先，$\boldsymbol{u}_2$ 相对 $\boldsymbol{v}_1$ 的方向是变化的，因每次分解反应 $\boldsymbol{u}_2$ 的方向可能不同，该 m_2^+ 离子被记录的位置不同。其次，在讨论亚稳离子峰的宽度和形状时还应考虑仪器狭缝的宽度和高度的影响。因此，要准确地预计亚稳离子峰的

宽度和形状是困难的，现在只能半定量地进行峰宽的讨论。

设质谱仪中离子轨迹方向为 x 轴方向，磁场的方向为 z 轴方向，与上述二轴垂直的方向为 y 轴方向；$\boldsymbol{u}_2$ 由三个坐标轴方向上的三个分量 $\boldsymbol{u}_{2x}$、$\boldsymbol{u}_{2y}$、$\boldsymbol{u}_{2z}$ 组成。

$\boldsymbol{u}_{2x}$ 使 m_2^+ 沿离子轨迹方向的运动速度增加或减少，使亚稳离子的位置发生一定的变化。可能发生的最大变化相当于 $\boldsymbol{u}_{2x}=\boldsymbol{u}_2$，（即 $\boldsymbol{u}_2$ 沿着 x 轴方向），此时，$\boldsymbol{v}_2$ 的两个极端为 $v_1\pm u_2$，代入（5-84）式：

$$v_1 \pm u_2 = v_1 \pm \left(\frac{2m_3T}{m_1m_2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5-85}$$

m_2^+ 动能的两个极限值则为

$$\frac{1}{2}m_2{v_2}^2 = \frac{1}{2}m_2\left[v_1 \pm \left(\frac{2m_3T}{m_1m_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2$$

$$= \frac{1}{2}m_2{v_1}^2\left[1 \pm \left(\frac{2m_3T}{m_1m_2{v_1}^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2 \tag{5-86}$$

代入（5-3）式，

$$\frac{1}{2}m_2{v_2}^2 = \frac{1}{2}m_2{v_1}^2\left[1 \pm \left(\frac{m_3T}{m_2eV}\right)^{\frac{1}{2}}\right]^2$$

$$= \frac{1}{2}m_2{v_1}^2\left[1 + \frac{m_3T}{m_2eV} \pm 2\left(\frac{m_3T}{m_2eV}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \tag{5-87}$$

因为 T 常比 eV 小得多，

$$\frac{m_3T}{m_2eV} \ll 2\left(\frac{m_3T}{m_2eV}\right)^{\frac{1}{2}}$$

式（5-87）可简化为

$$\frac{1}{2}m_2{v_2}^2 = \frac{1}{2}m_2{v_1}^2\left[1 \pm 2\left(\frac{m_3T}{m_2eV}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \tag{5-88}$$

$${v_2}^2/{v_1}^2 = 1 \pm 2\left(\frac{m_3T}{m_2eV}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5-89}$$

现在我们重新考虑 $v_2 \neq v_1$ 时，亚稳离子的出现位置。此时下列二式仍是成立的：

$$eV = \frac{1}{2}m_1{v_1}^2 \tag{5-3}$$

或

$$\left.\begin{aligned} ev_2B &= \frac{m_2{v_2}^2}{r_m} \\ eB &= \frac{m_2v_2}{r_m} \end{aligned}\right\} \tag{5-4}$$

但需注意，$v_2 \neq v_1$，因此我们设

$$v_2 = kv_1 \tag{5-90}$$

k 是一个近于 1 的数，不是常数，它决定于 u_2 和 x 轴的夹角，每次 m_1^+ 分解时，k 是不等的。

从（5-4′）式

$$r_m = \frac{m_2 v_2}{eB}$$

再代入（5-90）式可得：

$$r_m = \frac{m_2 k v_1}{eB} \tag{5-91}$$

将（5-3）式代入（5-91）式，得：

$$\begin{aligned} r_m &= \frac{m_2 k}{eB}\left(\frac{2eV}{m_1}\right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{B}\left(\frac{m_2^2 k^2}{m_1 e} 2V\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{5-92}$$

即亚稳离子出现的位置为

$$\begin{aligned} m^* &= \frac{m_2^2}{m_1} k^2 \\ &= \frac{m_2^2}{m_1} \cdot \frac{v_2^2}{v_1^2} \end{aligned} \tag{5-93}$$

代（5-89）式入上式

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}\left[1 \pm 2\left(\frac{m_3 T}{m_2 eV}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \tag{5-94}$$

设亚稳离子峰的两端极限位置之差为 d（d 亦即亚稳离子的峰宽），从上式可得

$$d = 4\frac{m_2^2}{m_1}\left(\frac{m_3 T}{m_2 eV}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5-95}$$

或

$$T = \frac{m_1^2 d^2 eV}{16 m_2^3 m_3} \tag{5-96}$$

从（5-96）式知，由亚稳离子的峰宽 d 可求出离子分解反应时内能释放值 T。

上式是针对扫描 B 推出来的，扫描 E 时（IKES 及 MIKES）d 为$\frac{\Delta E}{E}$；扫描 V 时，d 为$\frac{\Delta V}{V}$，其公式略有不同。

由于 T 值变化范围大，从 $2\times10^{-4}eV$ 到超过 $1eV$，具有四个数量级的范围；T 值又基本上不受实验条件的影响，而它又是离子结构的特征，因此关于 T 值的测定和应用是值得注意的。

不同的质谱分解反应产生的同样元素组成的离子，其结构可能是不同的，T 值提供离子结构的信息，提供了鉴别的依据。



图 5.9　亚稳离子的峰形

亚稳离子有不同的峰形：高斯峰、平顶峰、盘形峰等，如图 5.9 所示。

亚稳离子的峰形反映了离子的能量分布，可用来研究离子的热化学性质。

5.5 串联质谱和色谱-质谱联机

在上一节我们讨论了在质谱仪器中“自发”地产生的亚稳离子的检测，从而得到重要的结构信息。本节是 5.4 的延伸，并解决混合物的分析

5.5.1 碰撞诱导断裂

碰撞诱导断裂（collision-induced dissociation，CID）又称为碰撞活化断裂（collision-activated dissociation，CAD）或简称碰撞活化（collisional activation，CA）。

利用 EI，会产生亚稳离子，但有产率不高的缺点。

采用各种软电离技术，易于得到分子量的信息，这是十分有用的。但软电离技术所生成的准分子离子过剩的内能少，因而碎片离子很少（甚至没有），这对于推测样品分子的结构是很不利的。如果我们先测得准分子离子，随后将其“打碎”，然后再测定碎片，这当然是最理想的情况。

不管是采用何种电离手段，如果我们选定某种碎片离子，将其打碎，得到它的各种离子，可以得到重要的结构信息。有必要时这种过程可以再继续下去。

CID 就为了解决上述的想法。某种离子（可以是分子离子、准分子离子或某种广义碎片离子）与惰性气体的原子（分子）相碰撞，该离子发生碎裂，这就是 CID。

CID 在一定的装置中进行，该装置称为碰撞室（collision cell）。在某些场合，碰撞室就是质量分析器，下面将讨论。

对 CID 过程，将碰撞前、后的离子分别称为反应物离子（reactant ion）和产物离子（product ion），较少用母（parent）、子（daughter）离子的术语。

由于与 CID 配套的质量分析器（主要指在 CID 之前的质量分析器）的不同，CID 分为两类。第一类是离子具有几千 eV 的动能，这相应于用扇形磁场、电场的质量分析器的情况。第二类是离子动能小于 100eV，这相应于用四极滤质器、离子阱、离子回旋共振。

虽然对 CID 的研究为时不短，但因其难度较大，因而对 CID 的研究还不充分[24]。仔细分析有关论文，观点不全同。

以下共识点是重要的。

1. 通过碰撞，离子的一部分动能可转换为该离子的内能，导致该离子的碎裂。

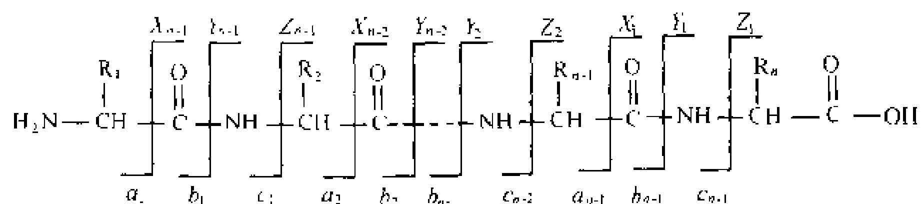
2. 由软电离所得的准分子离子，经 CID 所得的质谱（称 CID 谱）与 EI 谱有一定的相似性，因而弥补了结构信息的缺乏。

原有的（广义）碎片离子，经 CID，则有进一步的结构信息。

3. 高能 CID 和低能 CID 所得的结果是有差别的。

以肽类化合物为例。肽类化合物的碎片离子有如下的命名：

即从 N-端开始命名 a_1，b_1，c_1，a_2…，从 C-端开始命名 x_1，y_1，z_1，x_2…。采用同一个肽类化合物（含十个氨基酸残基），分别进行高能 CID 和低能 CID（当然所用的质



量分析器也就不同)。在高能 CID 谱中，各种碎片离子均有。在低能 CID 谱中，较多的为 b，y 型碎片离子，有较少的 a，z 型离子，缺 c，x 型离子，另有失去小分子的离子[25]。需说明的是 b，y 系列离子对肽类化合物氨基酸残基系列研究作用大。

在进行高能 CID 时，由于离子动能大，CID 较易发生。在进行低能碰撞时，采用质量较大的惰性气体，如 Ar，Xe 代替 He，有较高的 CID 效率。在用只加 RF 的四极滤质器作碰撞室时，由于射频有聚焦作用，碰撞室也有相当长度，因而 CID 的产率还是不错的。在使用 FT-ICR 或离子阱时，因离子在不断回旋或作复杂的周期性运动，CID 的效率也较高。

关于 CID 的作用，通过下面串联质谱的讨论可进一步了解。

5.5.2 串联质谱（tandem MS）

串联质谱[26,27]又可表为 MS/MS，随着串联级数的增加进而表示为 MS^n，n 表示串联级数。

如前所述，串联质谱分为两类：空间上串联（tandem-in-space）和时间上串联（tandem-in-time）。

我们先讨论第一类串联质谱，它串联两个以上的质量分析器，5.4 中所述的 IKES、MIKES、联动扫描等属于特例下的操作。

空间上的串联质谱可以完成下列实验：

1）产物离子扫描

从 5.4 中关于亚稳离子的讨论可知，这是串联质谱最重要也是应用最多的实验。第一个质量分析器选择出某质荷比的离子，它通过碰撞室时，与惰性气体（He，Ar，Xe 等）分子发生碰撞诱导断裂，生成若干产物离子，由第二个质量分析器分析，得到产物离子的质谱。

2）初始离子（precursor ion）扫描

初始离子也即是母离子。在此操作模式时第一个质量分析器在一个选择的质量范围内扫描，按离子质荷比的顺序，顺次在碰撞室中进行 CID。第二个质量分析器设置为通过某一个选定质荷比的离子。通过初始离子扫描，可以知道某一选定质荷比的离子是由哪些初始（母）离子产生的。

3）中性碎片丢失的扫描

在两个质量分析器之间仍有碰撞室，在其内进行 CID。两个质量分析器一起扫描，保持某一质荷比的差值，第二个质量分析器让比第一个质量分析器选出的，低某一质荷比的离子通过。这样，就可以检测出若干成对的离子，它们有共同的中性碎片的丢失，如失 H_2O，C═O 等。四极质量分析器完成这样的实验特别简单。

以上三种模式扫描的实验对于推测未知离子的结构能起很大作用，不用再多加解释。需要强调的是它们对于混合物的分析也能起重要的作用，第一个质量分析器可以用作混合物的分离，与色谱仪器相比，它大大缩短了分离时间（色谱仪的保留时间），但又保留了灵敏度和精密性。如果第一个质量分析器更换为双聚焦质量分析器，由于已达高分辨率，它们还可以区分同一名义质量（nominal mass）而元素组成不同的离子。再看一下固定中性碎片丢失的扫描用于混合物的分析。当单独采用 MS1 分析时，可能得到一大片分子离子或准分子离子峰，显示混合物组成的复杂性。用 MS1 及 MS2 进行某种选定的中性碎片丢失扫描时，则可发现并突出混合物中的同类化合物，显著地提高信噪比。如醇类化合物都会丢失水，经这样扫描，只显示混合物中的醇类化合物。

以上三种操作模式可用图 5.10 来表示。现以实线圆圈表示完全的（或某一选定范围的）质荷比的扫描，虚线圆圈表示经 CID 产生各种质荷比的离子，以带径向箭头的圆圈表示某选定质荷比离子的检测。以上三种模式分别如图 5.10 中 a，b 和 c 所示。

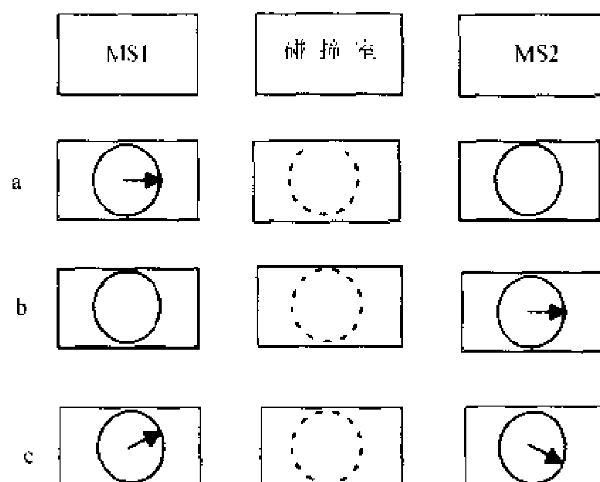


图 5.10　空间串联质谱的三种操作模式
a. 产物离子扫描；
b. 初始离子扫描；
c. 中性碎片丢失扫描。

空间串联质谱需要具体的质量分析器串联起来。为简化叙述，四极滤质器、扇形磁场分析器、扇形电场分析器分别用 Q、B、E 表示。各种串联的方式很多，下面仅举部分例说明。

1）全由四极质量分析器组成

由于采用三个四极质量分析器而以中间一个作为碰撞室，故表为 QQQ 或 QqQ（中间的 q 表示作碰撞室以与两端作质量分析器的 Q 相区别）。这是目前生产最多、应用最多的串联质谱。由图 5.10 可知，这样的配置可以完成三种操作模式的扫描，而且易于完成。特别是记录丢失固定中性碎片的离子对时，只需控制 Q1 和 Q3 保持固定的质量差扫描即可完成，较 E、B 型仪器的参数控制简单得多

四极质量分析器作碰撞室时，使（5－13）式中的 $a=0$，即不加直流电压，从图 5.2 可知，此时的扫描线与水平的 Oq 轴重合，如相应的文中所述，除某些最低质荷比

的离子之外，所有的离子均处于稳定区。从离子运动的轨道来看，在射频（交变）电压的作用下，离子靠近四极杆的中心，沿 Oz 轴运动。

2）混合式（hybrid）串联质谱

此处混合式指扇形电、磁场质量分析器和别的质量分析器联合使用，常采用四极质量分析器。

一种配置为 BEqQ，此处 q 仍指四极质量分析器作碰撞室之用。在每一个质量分析器（B，E，Q）之后都有检测器（因而共有三个）。在每两个质量分析器之间都有碰撞室。这样配置的优点是可进行多极产物离子的扫描，而且既有高能量的 CID 也有低能量的 CID，因而有较全面的离子碎裂的信息。由于通过 B、E 离子具有高动能，因此在进入 q 之前要用减速透镜（deceleration lens）对离子进行减速。

3）扇形场质量分析器的串联质谱

这样的配置全由 B、E 作质量分析器。一种情况如 BEEB。B 和 E 既可单独作质量分析器之用也可构成高分辨率的质量分析器。E_2 和 B_2 也是既可单独作质量分析器（具有较多级的产物离子扫描）也可联合使用（分辨率提高）。多个碰撞室提供了多次实现 CID 的场合。

4）采用飞行时间质谱计作第二个质量分析器

这是近来的一个发展趋势。飞行时间质谱计由于同时分析记录所有质荷比的离子，因而灵敏度高，适合于作第二级质量分析器。由于进入 TOFMS 之前的离子在飞行方向已具有一定的动能（其动能大小决定于第一级质量分析器的种类），因而在 TOFMS 中必须改换飞行方向，所以这时的 TOFMS 是正交加速飞行时间质谱计。在与离子飞行方向成 90°角度施加脉冲电压，离子改变飞行方向进入 TOF（MS），经单程的漂移或采用离子镜（reflectron）的反射再有近于反向的第二次漂移，到达检测器。由于不同质荷比的离子初始动量的差别，质荷比大的离子沿原来飞行的方向要继续运动得远点，因而要采用阵列检测器（array detector）。

作为第一级质量分析器，可以用 Q，也可以用 E，B 的组合。碰撞室可以用四极杆、六极杆等。

下面我们讨论时间上的串联质谱，从前面 5.2 中的阐述可知，这指由离子阱或 FT-ICR 进行这样的操作。从“硬件”——质量分析器来看，只有一个，因而设备投资不像前述的空间上串联质谱（投资可能成倍增加），这是它们最大的优点。也正因为这个原因，时间上串联质谱可达到多级（MS^n），这是空间上串联质谱所远不能及的。

首先讨论在离子阱中如何完成串联质谱的实验。它由下列步骤组成。

1）按离子阱稳定性图，选择适当的 U，V 值，可选出某一质荷比的离子贮存在离子阱中，质荷比更大或更小的其它离子均逐出离子阱（参阅 5.2.3）。

2）进行碰撞诱导断裂 CID，由于离子阱在运行时是充氦气的，加大初始离子（precursor ion）的动能即可实现 CID。例如，在端盖极上加一个辅助的正弦波形的“扰动”（“tickle”）电位，其频率调谐至离子运动的基频，因此离子从这个辅助的“扰动”电场中吸收能量，这是一个共振激发的过程。仔细控制扰动电位的振幅，使离子不致于从离子阱中逐出，但离子已从离子阱的中心拉出来，增加了动能，和氦气分子碰撞，发生 CID。

3）进行质量扫描，得到产物离子的质谱，这由扫描 V 而完成（参阅 5.23）.

以上完成一个循环，由计算机控制完成。有必要时可进行下一级乃至多级（MS^n）实验。

由于离子在离子阱中不断作回旋性的运动，因而有较高的碰撞效率。

下面讨论用 FT-ICR/MS 作时间上的串联质谱实验。这和上述的用离子阱作时间上串联质谱实验有较大的类似之处。其过程为：

1）选出某种质荷比的离子，逐出所有其它的离子。如采用 SWIFT 激发，则将该质荷比设为窗口，其余的所有离子因均受到较强的激发，故全被逐出。在采用扫频激发时，则由两次扫频激发来完成这个任务。一次扫频激发逐出质荷比较大的所有离子，另一次扫频激发逐出质荷比较低的所有离子。

2）用选定质荷比离子的回旋频率（cyclotron freqnency）激发此种离子。用于激发的脉冲使选定的离子的运动半径尽可能的大，但不和室壁碰撞。从前述已知，离子所达到的动能和 m/z，运动的半径，磁感强度 B 有关，如（5-35）式所示：

$$E = q^2 r^2 B^2 / 2m \tag{5-35}$$

当 $r = 3\text{cm}$，B=4.7 T，$m/z = 1000\text{u}$ 时，$E = 800\text{eV}$。

由于 FT-ICR 是在高真空下操作，为进行 CID，需用脉冲阀（pulsed valve）导入碰撞气体。通常用 Ar（它比 He 重，有利于 CID）。经一定的时间间隔，发生 CID，生成一系列产物离子。完成 CID 之后，碰撞气体抽走，恢复原高真空体系。

3）对产物离子激发、检测，得产物离子的质谱。

以上过程均在计算机控制下完成。有必要时，可再循环。

由于离子在分析室内作回旋运动，因而 CID 的效率是高的。

时间上的串联质谱只能完成产物离子扫描，不能进行初始离子扫描和中性碎片丢失扫描。所幸产物离子扫描是最重要的一种扫描。

5.6 色谱－质谱联机

色谱是分离混合物的有效方法（经常是首选方法），但难以得到结构信息，主要靠与标样对比来达到未知物结构的推定，质谱法提供了丰富的结构信息，用样又是几种谱学方法中最少的，因此色谱-质谱的结合，成为分离和鉴定未知混合物的理想手段，这是单独采用色谱、质谱所不及的。

5.6.1 GC/MS

气相色谱已有悠久的历史，发展成熟。毛细管柱的应用使能气化的混合物样品均可得到满意的分离。由于质谱是对气相中的离子进行分析，因此 GC 和 MS 的联机困难较小，主要是解决压强上的差异。色谱柱是在常压下操作，质谱是在真空下操作，焦点在于色谱柱的出口和质谱仪器的离子源的连接。因毛细管柱的载气流量小，采用高速抽气泵时，二者可直接相连。混合物经毛细管色谱柱分离，一个个组份顺次从毛细管柱端流出，载气被抽走，样品分子即被电离（常用方式为 EI 或 EI 和 CI 间断进行）、得到质谱。

质谱计的采样速度相对毛细管柱出色谱峰的速度必须快。设想质谱计采样速度慢，起于色谱峰的开始，终于色谱峰的极大值。在低质荷比区测定时离子源中样品的浓度较低，因而低质荷比区的峰偏低，造成所得质谱图的畸变，不能（或不便）和标准谱图对比。

四极质量分析器扫描速度快，谱图再现性好，价格便宜，因此最常用于 GC/MS。

计算机（或微机）控制仪器的运行，每隔一个不长的时间间隔重复质量扫描，大量的数据存储在硬盘中。

计算机系统除控制仪器运行外，它还有两方面的重要功能。

1）把采集到的数据进行处理。

①将原始质谱数据进行扣除本底的校正（background substraction）。

②出总离子流色谱图（total ion current chromatogram，TIC）。它相当于色谱图，但以总离子流强度代替色谱仪器检测器的输出（横坐标为时间）。

③可以按要求得到质量色谱图（mass chromatogram），即把具有共同碎片离子的组份画出来。例如混合物中有若干组份具有苯环的结构单元，可选定 m/z 77 的离子，计算机只给出含苯环的组份的色谱图。

这种功能还可延伸，如同时监测两种甚至多种离子，给出它们的强度比。

2）进行未知物质谱的谱库检索。

每个组份的质谱可以和计算机系统储存的谱库中的已知物质谱进行比较，找出最相似的几个谱图（也就是找出最相似的几个化合物）。请参阅6．5。

5.6.2 LC/MS

常见的 LC/MS 术语实际指 HPLC/MS，指高效液相色谱和质谱联机。

气相色谱只能分离在操作温度下能气化且不分解的物质，即或在有机化合物中也只有少数。液相色谱则把分离的范围大大扩充了，生物大分子也可以采用液相色谱。

液相色谱和质谱联机的困难就大多了。液相淋洗剂的流量按分子数目计比气相色谱的载气高了几个数量级。因而液相色谱与质谱联机必须通过“接口”（interface）。

“接口”需起下列作用：

①将淋洗剂及样品气化；

②分离去大量的淋洗剂分子。

③往往需要完成对样品分子的电离。

④在样品分子已电离的情况下，最好能进行 CID。

5.3 中已讨论过的电喷雾及大气压电离就是 LC/MS 的接口，在那里完成了溶液的气化，样品分子的电离。由于它们都是很软的电离手段，各种样品（包括生物大分子）都可以得到准分子离子或其多电荷离子峰。因而可得到分子量，甚至得出元素组成式。为弥补离子缺少的缺点，源内 CID 装置可在不同电压下操作，电压低时无 CID，逐步提高电压，CID 逐渐增加，碎片离子丰度增加，因而得到了结构信息。

现在采用 Z 字型喷雾，气流经两次拐弯进入质量分析器（抽气系统使系统内压力由喷出口处的常压降到质量分析器处的真空），可有效地防止接口的污染。

与 LC 联机的质量分析器种类多，但以四极质量分析器最常见。要求得精确质量则

连 FT-ICR。

LC/MS 必须配以计算机系统，由于其作用与 GC/MS 相似，这里就不再叙述了。

不少厂家把仪器组合为 LC/MS/MS，其优点从 LC/MS 及 MS/MS 的叙述就可完全理解了。

综合参考文献

[G1] E. D. Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant, Mass Spectrometry, Principles and Applications, John Wiley&Sons, 1996

[G2] H. Budzikiewicz Massenspektrometrie. Einfuhrung. Dritte erweiterte Auflag VCH, 1992

[G3] J. R. Chapman, Practical Organic Mass Spectrometry, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1994

[G4] M. E. Rose, R. A. W. Johnstone, Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists, The University Press Cambridge, 1982

[G5] F. W. Mclafferty, ed. Tandem Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, 1983

[G6] R. G. Cooks, J. H. Beynon, Metastable Ions, Elsevier, Amsterdam, 1973

参考文献

[1] A. L. Burlingame, R. K. Boyd, S. J. Gaskell, Anal. Chem., 68, No. 12, 599R—651R (1996)

[2] M. B. Comisarow, A. G. Marshall, J. Mass Spectrm., 31, 581—585 (1996)

[3] M. M. Bursey, Mass Spectrm. Rev., 10, 1—2 (1991)

[4] P. E. Miller, M. B. Denton, J. Chem. Edu., 63, 617—622 (1986)

[5] P. H. Dawson, Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications. Elsevier, Amsterdam, 1976

[6] N. W. McLachlan, Theory and Applications of Mathieu Functions. Dover Publications, Inc., New York, 1964

[7] R. E. March, R. J. Hughes, Quadrupole Storage Mass Spectrometry, John Wiley & Sons, 1989

[8] J. F. J. Todd. Mass Spectrm. Rev. 10, 3—52 (1991)

[9] R. E. March, J. F. J. Todd, Ed. Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry Vol. I, II, CRC Press, 1995

[10] G. C. Stafford, P. E. Kelly et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion. Proc., 60, 85—98 (1984)

[11] A. G. Marshall. Acc. Chem. Res, 18, 316—322 (1985)

[12] B. Asamoto, ed. FT-ICR/MS: Analytical Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometty, VCH Publishers, Inc. 1991

[13] A. G. Marshall, T. C. L. Wang et al., J. Am. Chem. Soc., 107, 7893—7897 (1985)

[14] M. B. Comisarow, J. Chem. Phys., 69, 4097—4104 (1978)

[15] R. Chen, X. Cheng et al., Anal. Chem. 67, 1159—1163 (1995)

[16] R. S. Brown, J. J. Lennon, Anal. Chem., 67. 1998—2003 (1995)

[17] R. M. Whittal, L. Li, Anal. Chem., 67, 1950—1954 (1995)

[18] R. W. Nelson, D. Dogruel, et al., Rapid Commun. Mass Spectrom., 8, 627—631 (1994)

[19] A. G. Harrison, Chemical Ionization Mass Spectrometry. CRC Press, 1992

[20] C. Dass, J. Mass Spectrm., 31, 77—82 (1996)

[21] F. Hillenkamp, M. Karas et al., Anal. Chem., 63, No. 24, 1193A—1203A (1991)

[22] M. C. Fitzgerald, L. M. Smith, Nucleic Acids Rev., 22, 117—140 (1994)

[23] 江口镇子等，质量分析，24，295—306 (1976)

[24] A. K. Shukla, J. H. Futrell, Mass Spectrm. Rev., 12, 211—255 (1993)

[25] I. A. Papayannopoulos, Mass Spectrm. Rev., 14, 49—73 (1995)

[26] E. D. Hoffmann, J. Mass Spectrm., 31, 129—137 (1996)

[27] R. K. Boyd. Mass Spectrm. Rev., 13, 359—410 (1994)

第六章　质谱图分析

第五章有机质谱法着重从方法学的观点进行讨论，本章则为所得到质谱图的解析。

质谱图提供两方面的信息。首先是分子量和元素组成式的信息。在几种谱学方法中，只有质谱能提供。第二方面是结构信息，即样品分子中的结构单元及其连接顺序。虽然仅依靠质谱不能确认，但它终是信息来源之一，尤其是当样品量很小时，可能仅有质谱能提供信息。对于第二方面的讨论，我们以 EI 谱为对象，CID 或软电离方法所得的含少量碎片离子的谱峰可参照 EI 谱进行讨论。

本书论及几种谱学，且篇幅有限，因此对于质谱解析不可能分门别类很详细地讨论，而是强调规律性的总结。若规律掌握好了，即或面对陌生的化合物的质谱，也可以得到很多的信息。

本章 6.3 给出常见官能团的质谱碎裂模式，主要仍是强调质谱碎裂规律的应用。另外，常见官能团易于碰到，因而阅后有利于质谱图的解析。

在前述内容的基础上给出了一些具体解析实例。

最后讨论了计算机谱库检索。

6.1　确定分子量和元素组成式

6.1.1　由 EI 谱确定分子量

在 EI 谱中，双电荷及多电荷离子的峰很少，因而在一般情况下离子的质荷比在数值上就等于离子的质量。据此，找出了 EI 谱中的分子离子 $M^{+\cdot}$ 的峰，也就确定了分子量。

分子离子是分子电离而尚未碎裂的离子，因此分子离子峰应为 EI 谱中质量数最大的峰，一般也就是谱中最右端的峰。

下述原因使分子离子峰的判别产生困难。

①样品不气化，或气化分解，或在电子电离时无完整分子结构，因而没有分子离子峰。

②样品中夹带的杂质在高质量端出峰，特别是当杂质易挥发或其分子离子稳定时，干扰很大。

③很多元素有非单一的同位素组成，此时分子离子峰存在于同位素峰簇之中

④往往有 $M+1^{+\cdot}$ 或 $M-1^{+}$ 与 $M^{+\cdot}$ 同时存在，如何从中辨别出 $M^{+\cdot}$，往往不容易。

下述各点可帮助识别分子离子峰。

1）最大质量数的峰可能是分子离子峰。当最大质量端存在同位素峰簇时，应按 6.1.6 中所述的原则寻找。

2）和低质量离子的关系。

①合理的中性碎片（小分子及自由基）的丢失，这是判断分子离子峰的最重要依

据。

M－4到M－13之内不可能有峰，因分子离子峰不可能掉下四个氢原子而保持分子的完整性（M－3的离子已极罕见）；分子离子脱掉一个甲基则使质量数减15。M－14是很少见的，一般情况下是由未分离干净的同系物引起。

M－20到M－25也不可能有峰，因为有机分子不含这些质量数的基团。

除上述质量差值以外，还有一些质量差值不能存在，但实际上不便应用于分子离子峰的判别。

当发现上述差值存在时，说明最大质量数的峰不是分子离子峰。譬如发现最高质量数下面有小三个质量数的峰，这可能是醇分别失去甲基和失水产生的两个峰。

②分子离子应该具有最完全的元素组成。根据同位素峰簇的强度计算元素组成，分子离子峰所含某元素的原子数不能低于其它碎片离子的同位素峰簇的计算值。

③多电荷离子按电荷数修正后所得的质量数应小于（或等于）分子离子质量数。

3）应用氮规则，氮规则表述为：当化合物不含氮或含偶数个氮时，该化合物分子量为偶数；当化合物含奇数个氮时，该化合物分子量为奇数。

氮规则的成因是简单的，因有机化合物中，除氮以外，所有元素的主要同位素的原子量和化合价均同为奇数（如^{1}H,^{31}P,^{19}F,^{35}C,^{79}Br）或同为偶数（如^{12}C,^{16}O,^{32}S）。

如果我们知道样品不含氮而最高质量端显示奇数质量峰时，则该峰不是分子离子峰。

氮规则的应用不仅限于判别分子离子峰。

4）分子离子峰的强度和化合物的结构类型密切相关。如由其它谱图有对样品结构类型的判断，可帮助判断最高质量端的峰是否为分子离子峰。

关于EI谱分子离子峰的强度有下列三类情况：

①芳香族化合物＞共轭多烯＞脂环化合物＞短直链烷烃＞某些含硫化合物。这些化合物给出较显著的分子离子峰。

②直链的酮、酯、酸、醛、酰胺、醚、卤化物等通常显示分子离子峰。

③脂肪族且分子量较大的醇、胺、亚硝酸酯、硝酸酯等化合物及高分支链的化合物没有分子离子峰。

由于化合物常含多个官能团，实际情况也复杂，因而上述三点仅是一个很粗略的概括，例外者甚多。

5）$M^{+\cdot}$峰和$M+1]^{+}$峰或$M-1]^{+}$峰的判别。

醚、酯、胺、酰胺、腈化物、氨基酸酯、胺醇等可能有较强的$M-1]^{+}$峰，芳醛、某些醇或某些含氮化合物可能有较强的$M-1]^{+}$峰。

由其它谱图所得的样品官能团的信息可帮助判断。

分析和较低质量数的离子的关系也可能帮助判断。

当EI谱中未出现分子离子峰时，可以降低电子能量（常规操作为70eV）。$M^{+\cdot}$峰相对于碎片离子峰强度是增加的；将样品衍生化也是一条途径，采用软电离技术则是得到准分子离子峰而求得分子量的最佳途径。

6.1.2 由ESI谱多电荷离子峰簇求分子量

此处讨论针对高分子量的化合物，它们通过电喷雾电离，得到多电荷离子形成的峰

簇。峰簇通常处于500—3000m/z范围之内。由于生成多电荷离子，常使检测的离子的真正质量可达1×10^5u以上。

由ESI所得多电荷离子峰簇示意图如图6.1所示。

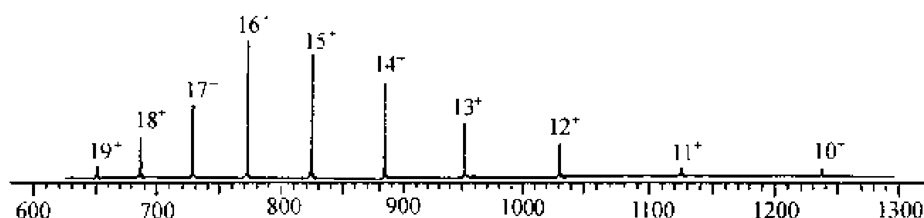


图6.1　ESI多电荷离子峰簇示意图

当电喷雾时，样品分子（分子量为M）会与n个带电质点（其质量为X）相结合，在ESI谱上，离子的“表观”质荷比为：

$$\frac{M+nX}{n}=\frac{m}{z} \tag{6-1}$$

式中　m/z为离子在ESI谱中出现的位置；

其他参数前面已叙述。

由于n有一系列数值，因而谱图中呈现一个峰簇。任取相邻的两个峰即可求出样品分子量M。

现任取相邻二峰，设右边的峰对应n_1，左边的峰对应n_2，则有：

$$n_2=n_1+1 \tag{6-2}$$

为简化表示，将右边峰m/z值表为m_1，左边的峰m/z值表为m_2，按（6-1）式，分别有：

$$\frac{M+n_1X}{n_1}=m_1 \tag{6-3}$$

$$\frac{M+n_2X}{n_2}=m_2 \tag{6-4}$$

以上二式分别展开为：

$$M+n_1X=n_1m_1 \tag{6-5}$$

$$M+n_2X=n_2m_2 \tag{6-6}$$

将（6-6）式的M表达及（6-2）式代入（6-5）式，有：

$$n_2m_2-n_2X+n_1X=n_1m_1$$

$$(n_1+1)m_2-(n_1+1)X+n_1X=n_1m_1$$

经整理得：

$$n_1m_1-n_1m_2=m_2-X$$

即：

$$n_1=\frac{m_2-X}{m_1-m_2} \tag{6-7}$$

由（6-7）计算n_1，它应是一个整数，故取计算值最接近的整数。

有了n_1，按（6-3）式，可计算出M。

$$M=n_1(m_2-X) \tag{6-8}$$

所以，任取相邻二峰，由读出的 m_1 和 m_2 的数值，即可计算出样品分子量 M。

在计算时，当然要用 X 的数值，如前所述，X 为荷电者（species）的质量，当低的 pH 值时，则为 H^+，故 $X=1$。

在计算时，取较高的相邻二峰当然较准确。现已有计算软件，它计算所有各对相邻二峰，这自然能取得更准确的结果。

如果被分析物纯度高，即得到如图 6.1 所示峰簇，则各种质量分析器均可得到满意的结果。反之，设有两种物质混在一起，各有一个多电荷分子离子的峰簇，两个峰簇又部分重叠，此时要运用（6-7）和（6-8）式来进行计算就困难了。在这样情况下，FT-ICR/MS 显示了突出优点，因它无需采用多电荷分子离子峰簇的相邻两峰，而只用其中的一个"峰"即可。FT-ICR/MS 能测得高分辨数据，在多电荷分子离子峰簇中的一个"峰"（具有某一质荷比），其高分辨测定结果则是一个同位素峰簇（参阅 6.1.6）这是因为分子中含有多个碳原子，由于 ^{12}C, ^{13}C 的个数不同，因而形成了同位素峰簇。根据这个同位素峰簇内的间距即可直接求得这种离子所带电荷 z。譬如同位素峰簇内两峰之间质荷比的差 $\Delta\frac{m}{z}=0.1$，因它们之间的质量差 $\Delta m=1$（一个 ^{12}C 置换为 ^{13}C），因而可知 $z=10$。再结合 m/z 值，即可直接求出分子离子的质量。因而无需按上述（6-7）和（6-8）式来计算，这就不需要确定哪两个"峰"是多电荷分子离子峰簇的相邻二峰了。

6.1.3 解析软电离的谱图而得到分子量

本小节主要针对中、低分子量的样品。

首先要看由软电离产生的是正离子谱或负离子谱。若为负离子谱，一般为 $[M-H]^-$。若为正离子谱，情况稍复杂一些，下列几点，有助分析。

1）正离子谱较易产生 $[M+H]^+$。

2）当 $[M+H]^+$，$[M-H]^+$ 不能判定时，根据软电离的条件，常可找出分子量。以 CI 为例，使用甲烷为反应气时，往往生成 $[M+C_2H_5]^+$ 和 $[M+C_3H_5]^+$，使用异丁烷时易生成 $[M+C_4H_9]^+$；由此可以求得分子量。

当采用 FAB 时，如果 $[M+H]^+$ 或 $[M-H]^+$ 尚未能确认，此时可在样品中加入金属盐，金属离子将进入准分子离子，如产生 $[M+Na]^+$，$[M+K]^+$，由此可确认未知物分子量。

CI 中，使用 NH_3 作反应气时，样品分子具有碱性，则有利于生成 MH^+；反之样品分子具有酸性，则有利于生成 $[M-H]^+$。

3）对于较高分子量的样品，可能同时生成 $[M+H]^+$，$[M+2H]^{2+}$，$[M+3H]^{3+}$ 等。

以上我们讨论了在各种场合怎样确定分子量，下面就是怎样确定（或推测）分子式的事情了。

6.1.4 由高分辨质谱数据定分子式

自 1962 年起，国际上把 ^{12}C 的原子量定为整数 12，其他有机化合物常见同位素原子量的测定不断精确。现结果如下：

同位素	原子量	同位素	原子量
^{1}H	1.00782504	^{19}F	18.9984033
^{2}H	2.01410179	^{28}Si	27.9769284
^{13}C	13.0033548	^{31}P	30.9737634
^{14}N	14.0030740	^{32}S	31.9720718
^{15}N	15.0001090	^{35}Cl	34.9688527
^{16}O	15.9949146	^{79}Br	78.9183360
^{18}O	17.9991594	^{127}I	126.904477

高分辨质谱仪器可以测出样品分子的精确质量（exact mass），精确到毫质量单位mu或其以下，再加上对杂原子数目的限制，质谱仪器附属的计算机系统可给出分子离子的元素组成式。其同时也可给出质谱图中重要碎片离子的元素组成式。特别是FT-ICR，可以将测量精度达到1ppm[1]，这避免了推测未知物结构的很多麻烦。

6.1.5 峰匹配法

利用峰匹配（peak matching）法可得到高分辨的数据。

利用扇形磁场质谱仪器的基本公式：

$$\frac{m}{z}=\frac{r_m^2B^2e}{2V} \tag{6-9}$$

对两种质量的离子，当保持 r_m，B 不变时，有：

$$m_1 : m_2 = V_2 : V_1 \tag{6-10}$$

设 m_1 为已知离子的精确质量，m_2 为未知离子的精确质量，这两种离子的峰在荧光屏上相间显示。通过调节 V_2 与 V_1，使二峰的位置准确重合，准确读出 V_2 及 V_1，m_2 即可准确算出。用峰匹配法，精确质量的测定可准确到几个ppm，因此可以找到分子式。计算机软件的应用便于峰匹配法的操作。

6.1.6 用低分辨质谱数据推测未知物元素组成

首先我们讨论同位素峰簇的问题。

有机化合物的大部分常见元素有非单一的同位素组成，因此分子离子或碎片离子都常以同位素峰簇的形式存在。

为便于计算，把低质量的同位素丰度计为100，按此法计算的有机化合物常见元素的同位素丰度如表6.1所示。

表6.1中A表示指定元素的最低质量数的同位素，A+1，A+2分别表示比最低质量数多一个、两个质量单位的同位素。

设某一元素有两种同位素，在某化合物中含有 m 个该元素的原子，则分子离子同位素峰簇的各峰的相对强度可用二项式 $(a+b)^m$ 计算：

$$(a+b)^m = a^m + ma^{m-1}b + \frac{m(m-1)}{2!}a^{m-2}b^2 + \cdots + \frac{m(m-1)\cdots(m-k+1)}{k!}a^{m-k}b^k + \cdots + b^m \tag{6-11}$$

表 6.1 常见元素同位素丰度表

	A	A+1	A+2
C	100	1.11	
H	100	0.015	
N	100	0.37	
O	100	0.04	0.20
F	100		
Si	100	5.06	3.36
P	100		
S	100	0.79	4.43
Cl	100		31.99
Br	100		97.28
I	100		

式中 a 为轻同位素的相对丰度；

b 为重同位素的相对丰度。

代入 a、b、m 的具体数值，展开式的各项有其相应的计算值。它们代表同位素峰簇的各峰的相对强度。因展开式中各项分别对应不同质荷比的离子，因此加号应理解为各峰的“共存”或各峰之间相对强度的比。a^m 表示离子全由轻同位素组成，$a^{m-1}b$ 表示离子含有一个较重同位素的原子，余类推。

若化合物含有 i 种元素，它们都具有非单一的同位素组成，总的同位素峰簇各峰之间的强度可用下式表示：

$$(a_1+b_1)^{m_1}\cdot(a_2+b_2)^{m_2}\cdot(a_3+b_3)^{m_3}\cdots(a_i+b_i)^{m_i} \quad (6\text{-}12)$$

(6-12) 与 (6-11) 式类似，a_1、b_1、m_1 对应第一种元素，余类推。(6-12) 式展开之后，代表相同质量数的项应相加，代表不同质量数的项当然不能相加，它们之间的加号仍理解为峰之间的相对强度比。

多卤化合物的同位素峰簇可用式 (6-12) 描述。但为清楚、直观地表示同位素峰簇，可以采用画核磁裂分图的方法，如图 6.2 所示。设该化合物含—$BrCl_2$。

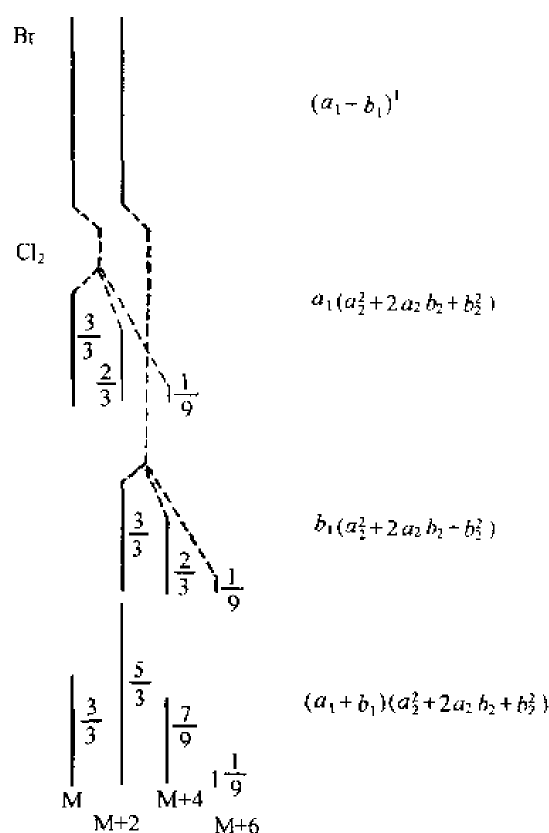


图 6.2 一溴二氯化物的同位素峰簇

从图 6.2 可见，多卤化合物的分子离子峰可能不是峰簇中的最强峰。

除溴化物及多氯化物之外，同位素峰簇中最强峰为分子离子峰。特殊情况例外，如化合物所含的碳原子数超过 100。

通过上面的讨论，我们就知道了怎样从分子离子的同位素峰簇中确定分子离子峰。下面我们讨论怎样从低分辨质谱的数据来推测元素组成。

同位素峰簇各峰的强度比提供了丰富的信息。

1）从 M+1 峰与 M 峰强度的比值可估算出分子中含碳的数目。

$$\text{分子中碳的数目} \simeq \frac{I(\mathrm{M}+1)}{I(\mathrm{M})} \div 1.1\% \tag{6-13}$$

式中 I（M+1）和 I（M）分别表示 M+1 峰和 M 峰的（相对）强度。

当采用（6-13）式计算时，要考虑一些具体情况，例如下列两点：

①当 M 峰强度低，而 M-15 强度不低时，这表明分子易于失去甲基。此时可用 M-14峰的强度和 M-15 峰的强度来计算，所得结果加 1 即是分子中的含碳数。

用这样的精神还可以处理其他类似的情况。如分子失去卤素原子后碎片离子的峰强度较大，则可用 I（M-X+1）和 I（M-X）的比值来计算，此处 X 指卤素原子

②当样品分子含 Cl，Br，而 M-1 峰又较强时，要考虑 M-1 的峰（是样品分子失去氢原子而产生）因 Cl，Br 而在 M+1 峰中的贡献，该数值应予以扣除。

例如在某质谱图的高质量端有如下的数据：

m/z	235	236	237	238	239	240	241
相对丰度	30	100	21.7	64.8	4.7	10.5	0.2

从 m/z 236，238，240 的相对丰度，可知该未知物含两个氯原子。m/z 235 也含两个氯原子，因此它会对 m/z 237 有贡献，应予以扣除。根据上面的分析，该未知物含碳原子数目应按下式计算：

$$\text{碳原子数} = \frac{21.7-(30\times2\times0.32)}{100} \div 2.2\% \simeq 2$$

2）从 M+2 峰与 M 峰强度的比值可估算出分子含 S，Cl，Br 的数目。

在进行上述计算时，还要考虑到两点：

①若仪器出图时，采用了扣去某一阈值而去除噪音信号，这样峰强比例就失真了，这样的计算方法就不可行了

②由于杂质或其他因素的干扰，M+1 峰或 M+2 峰的强度会比预期值略高。

上述方法可求得 C，S，Cl，Br 的数目。其他元素的存在或其原子数目可从下列考虑求出。

①氟的存在可从分子离子失去 20，50u（分别对应失去 HF，CF_2）而证实。

②碘的存在可从 M-127 得到证实。另外，化合物分子含碘将有一较低的 $I(\mathrm{M}+1)/I(\mathrm{M})$值（较通常不含碘的化合物）。

③若存在 m/z 31，45，59…的离子，说明有醇、醚形式的氧存在。从分子量与已知元素组成质量的较大差额也可估计氧原子的存在个数。

④从分子量与上述元素组成的质量差额可推测分子中存在的氢原子数目。

因此，从同位素峰簇的强度，加上碎片离子质量的分析，利用低分辨质谱的数据也可能推出未知物的元素组成式，至少是局部的元素组成。

6.1.7 用“低分辨”质谱仪器进行精确质量的测定

从这个标题来看是对传统观念的革新。推荐读者阅读文献 [2]。

按通常看法，只有用高分辨质谱仪器可能测出样品分子的精确质量从而得到其元素组成式，但自 80 年代末期以来，连续有人在特定条件下用四极质谱计测得了样品分子的精确质量。总结起来，注意下列几点，精确质量的测得可由四极质谱计这样的“低分辨”仪器完成。

1）准确地定出质谱峰的位置

这要求采集足够的离子，描述峰形应有足够的精确性 [每 m/z 单位应超过 32 通道（channels）]。

2）尽量消除与样品分子具有同样名义质量的干扰峰，因这样的干扰峰的存在将给测量带来系统误差。当采用电喷雾电离方法时，这个问题得到比较好的解决。

3）采用参比物质与样品混合，起到比较好的校准作用。

Tyler 等人测定了 m/z 值为 190—750u 的 11 个样品，误差小于 2 mu（毫质量单位），达到高分辨质谱仪器所得结果的水平[2]。

现在已开发的一些软件可大大提高谱图的分辨率，从而促进这方面研究的进展。

6.2 有机质谱中的反应及其机理

6.2.1 概述

1. 离子正电荷位置的表示

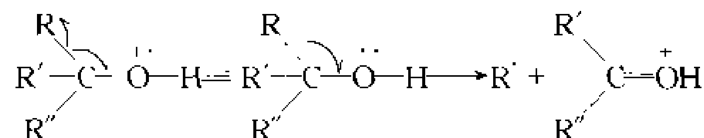
离子正电荷位置能确定时，把“+”标在该位置（实际上，关于离子的电荷位置是可能有争议的）。当该离子有未配对电子时，应标注“·”，如 $CH_3—CH_2—CH_2—\overset{+\cdot}{O}H$。

当离子正电荷位置不能或不需确定时，可在离子的结构式外加半括弧（或括弧），根据是否存在未配对电子而标注 $]^{+}$ 或 $]^{+\cdot}$。

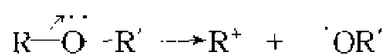
2. 电子转移的表示

Djerassi 等人建议的“鱼钩”表示法被普遍采用。“⌒”表示一个电子的转移；“↷”表示一对电子的转移。从电子转移的角度，化学键的断裂分为下列三种情况：

1）均匀断裂（homolytic cleavage）



2）非均匀断裂（heterolytic cleavage）



3）半非均匀断裂（hemiheterolytic cleavage）



3. 有机质谱主要涉及单分子反应

除少数特殊情况（如化学电离、碰撞活化等）之外，质谱仪系统压强很低。在 1×10^{-4}Pa 情况下，分子或离子的自由程约为 20cm，分子间的碰撞及反应可以忽略，所以有机质谱的主要反应为单分子反应。

当分子内含有杂原子（质谱中常以 X、Y 表示）时，由于杂原子具有孤电子对，易被电离，所以容易引起单分子碎裂反应。

π 电子相对 σ 电子易电离，π 键也是引发碎裂反应的官能团。

4. 初级碎裂与次级碎裂

分子被电离的同时，具有过剩的能量，分子离子会自行碎裂。碎裂可粗分为简单断裂和重排。由简单断裂或重排产生的离子（统称为广义的碎片离子）可进一步碎裂（再次断裂、重排），这就是次级碎裂。

因为每个化合物都经历初级和次级碎裂过程，所以它们的质谱都是复杂的。

6.2.2 简单断裂

发生简单断裂时仅一根化学键断开。简单断裂反应的产物系分子中原已存在的结构单元，这点是与重排产物相区别的

简单断裂反应产生（狭义的）碎片离子。分子离子是奇电子离子（自由基离子），它经简单断裂产生一个自由基和一个正离子，显而易见，该正离子为偶电子离子。

现考虑偶电子离子的质量。设分子不含氮，其分子离子应为偶质量数，经简单断裂反应所产生的自由基和偶电子离子均为奇质量数。这个结论可以这样理解：烷基（不论是自由基或是离子）的通式为 C_nH_{2n-1}，它具有奇质量数，结合氮规则可知，由烷基所衍生的不含氮的任何自由基或偶电子离子也就具有奇质量数。当化合物含一个氮原子时，分子离子为奇质量数，分子离子经简单断裂所产生的自由基和偶电子离子之中，含氮原子的具有偶质量数，不含氮原子的，仍为奇质量数。分子含更多的氮原子时，读者可仿上分析。

1. 简单断裂的引发机制

按照 McLafferty[GI]的观点，简单断裂的引发机制有以下三种。

1）自由基引发（α 断裂）

这是最重要的一种引发机制。反应的动力来自自由基强烈的电子配对倾向。

下面列举一些例子。

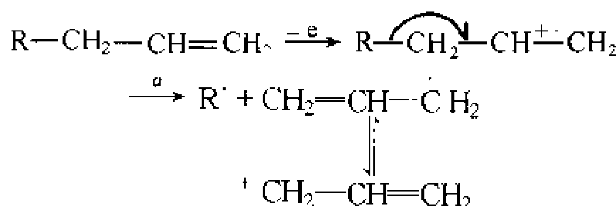
含饱和杂原子的化合物：



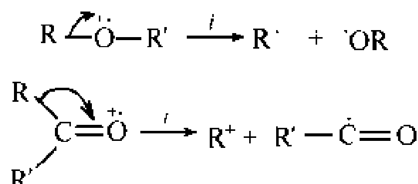
含不饱和杂原子的化合物：



含碳-碳不饱和键的化合物：



2）电荷引发（诱导效应，i 断裂）



一般讲，i 断裂的重要性小于 α 断裂。

α 断裂和 i 断裂是两种相互竞争的反应。

进行 α 断裂的倾向平行于自由基处给电子的能力，大致顺序为：

$$N>S、O、\pi、R>Cl>Br>I$$

其中 π 表示不饱和键，R 代表烷基。

进行 i 断裂时，一对电子发生转移，因而原来带电荷的位置发生变化，生成稳定的 R^+ 是有利的。进行 i 断裂的顺序为：

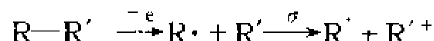
卤素>O、S≫N、C

由上面两个序列可以看到，N 一般进行 α 断裂，卤素则易进行 i 断裂。

3）当化合物不含 O、N 等杂原子、也没有 π 键时，只能发生 σ 断裂：



当化合物含有周期表中第三周期以后的杂原子如 Si、P、S 等，C—Y σ 键的电离已可以和 Y 上未成键电子对的电离竞争时，C—Y 键之间也可以发生 σ 断裂：



2. 简单断裂的规律

相比于重排反应，简单断裂的规律性较强，这些经验规律所覆盖的化合物类型也较广。掌握这些经验规律对解析质谱是很有用的。

简单断裂的经验规律归纳如下：

1）含杂原子的化合物存在着三种断裂方式

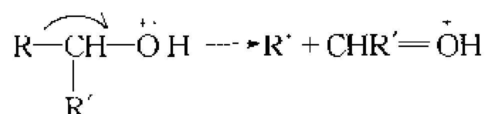
①邻接杂原子的 C—C 键发生断裂，或者更一般地说，连接杂原子的 α-C 上的另一根键（它可能连接碳、氢或另外的杂原子）发生断裂。

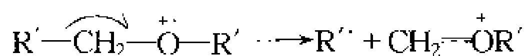
由这种断裂方式产生的离子在质谱中是很常见的。键断裂时，正电荷常在含杂原子的一侧，从而显示含杂原子的碎片离子；但也有另一侧带电的情况。

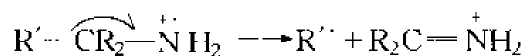
无论是饱和的杂原子（它以 σ 键和碳原子相连）还是不饱和的杂原子（它以 σ 键及 π 键与碳原子相连），发生这种断裂均很常见。

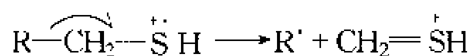
与饱和杂原子相连的碳原子，无论是 CH_2、还是 CHR_1R_2、$CR_1R_2R_3$，都可发生上述断裂。例如：

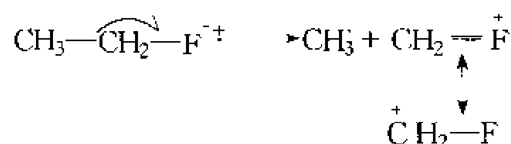


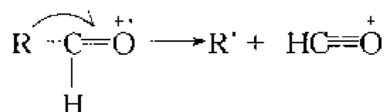


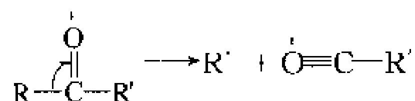


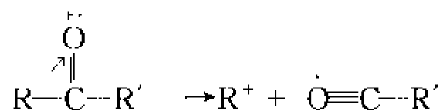


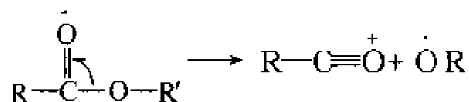


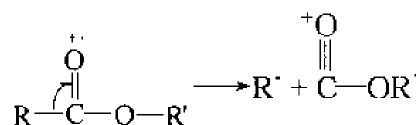


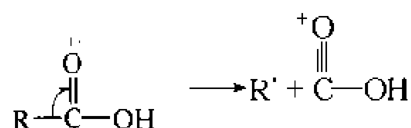


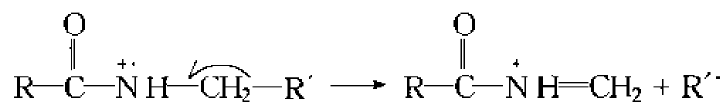


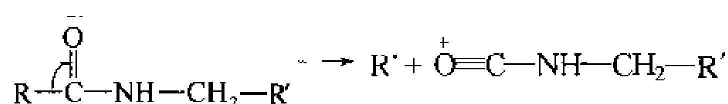




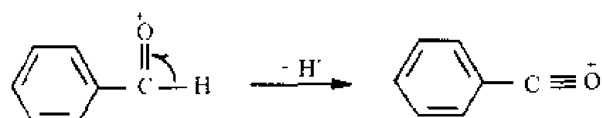




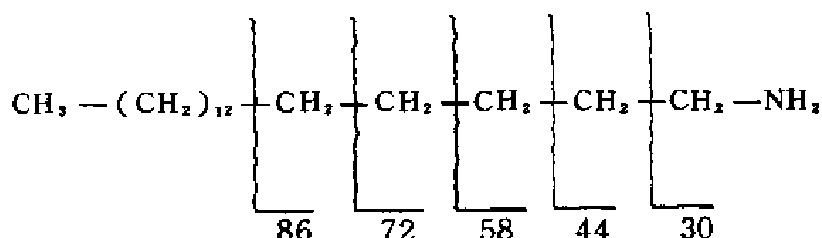


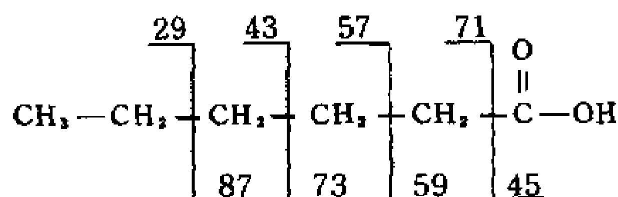


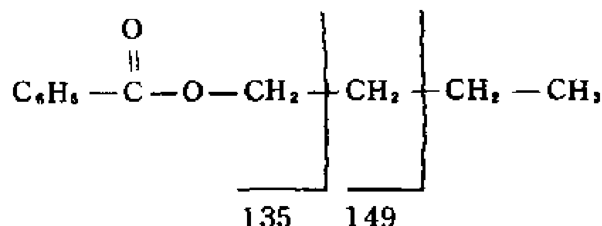
连接杂原子的 α-C 上氢原子的失去（这属于上述断裂方式的特例）则产生 $M-1^{+}$ 离子：



在质谱中，除可见到邻接杂原子的C—C键断裂所产生的离子之外，还可见到离杂原子更远的C—C键断裂所产生的离子。就质谱反应的机理而论，可能这样的反应并非简单断裂，而是经历了较复杂的反应历程；就离子的真实结构而论，也许不是下述的简单结构，我们不妨把这样的离子归于此处一并讨论（视为经简单断裂所产生）。例如：

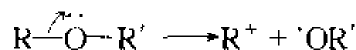




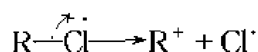


在质谱上，并非离杂原子越远的C—C键断裂所产生的离子强度就越低。以长链羧酸甲酯为例，产生的 $(CH_2)_n$—$COOCH_3{}^{+}$ 中，$n=2$、6、10…等时谱峰明显地强。对胺来说，ε-C 和 ζ-C 之间的断裂比 δ-C 和 ε-C 之间的断裂易发生。再以上述的己酸为例，m/z 59 峰强度低于 m/z 73、87。一般而论，含羰基化合物较易产生上述离子。

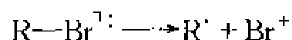
②杂原子和碳原子之间的单键断开，正电荷在烷基一侧。如：

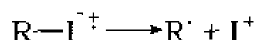


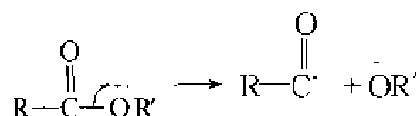




③杂原子和碳原子之间的单键断开，正电荷在杂原子一侧。如：







这种断裂方式相对①、②较为少见些。

含杂原子的官能团以上述三种方式断裂是有规律可循的。不饱和杂原子和碳原子以 σ、π 键相连，它们之间不可能断开，因此只可能进行①。饱和杂原子可以发生从①到③的断裂，但不同的基团有不同的反应倾向，这可以归纳为下面三点：

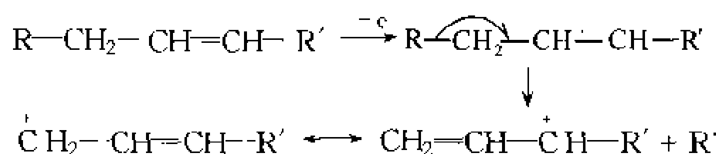
a）当 X 为周期表上方（如第二周期的 N、O）、特别是偏左的元素（N）时，发生①的可能性大，当 X 为周期表右下方的元素时，则发生③的可能性大。

b）杂原子连氢原子时，发生①的可能性大；杂原子连接烷基时，发生②、③的可能性大。

c）烷基 R 所对应的离子 R^+ 稳定性高时，易发生②，反之则易发生③。

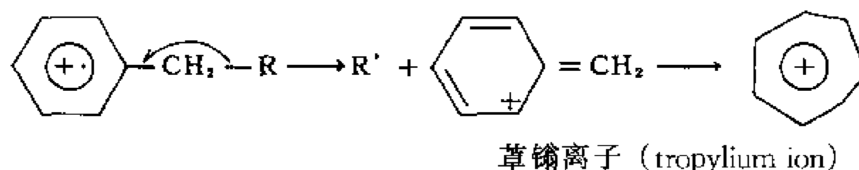
综合分析上述情况可知：$-NH_2$、—NHR 一般按①进行。—OH 一般按①进行；—OR可按①、②两种方式进行。—SR 按①、②两种方式进行且按②进行的几率更大些。溴化物和碘化物易按③进行。总之，处于中间情况时，一般同时进行两种反应。在质谱中，不乏见到相应于同一处断裂而有两侧对应的离子均存在的情况。

2）邻接碳、碳不饱和键的 C—C 键易断裂。如：



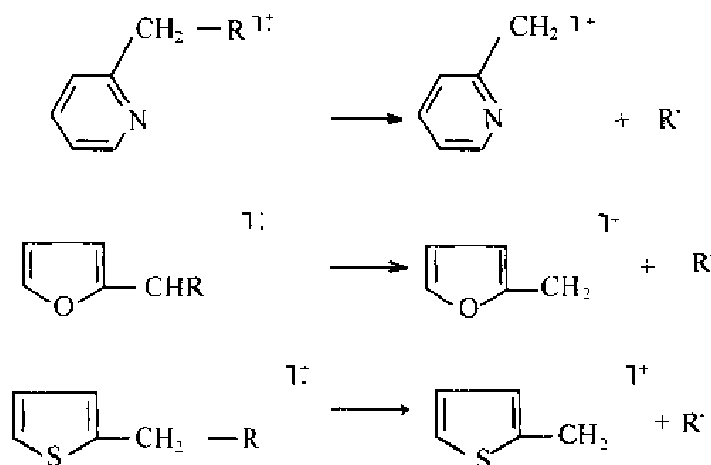
按照共振论的观点，共振的结构式越多，离子的稳定性越高。

3）邻接苯环的 C—C 键易断裂，这和 2）是一致的。



䓬鎓离子（tropylium ion）

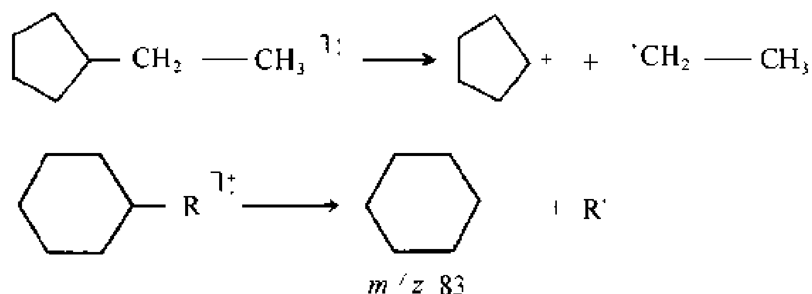
杂芳环的情况和苯环类似：



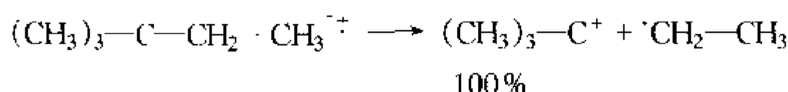
4）碳链分枝处易发生断裂，某处分枝愈多，该处愈易断裂。这是因为碳原子具有下列的稳定顺序：

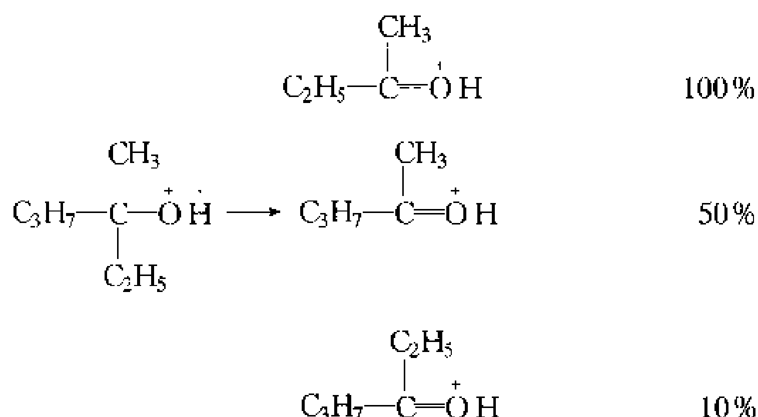


5）饱和环易于在环与侧链连接处断开，这可以说是4）的特例。



6）当在某分枝处有几种断裂的可能性时，逐出大的基团是有利的，进行该反应的可能性也就较大。





掌握了上述经验规律，就能有把握地预测由简单断裂所产生的离子，这对质谱的解析是重要的。

6.2.3 重排

1. 重排的特点

重排同时涉及至少两根键的变化，在重排中既有键的断裂也有键的生成。重排产生了在原化合物中不存在的结构单元的离子。

最常见的重排反应是脱离小分子的重排反应。分子离子是奇电子离子，而小分子中的电子是成对的，所以脱离小分子所产生的重排离子仍为奇电子离子。分子符合氮规则，小分子也符合氮规则，所以分子脱离小分子所产生的奇电子离子必然符合氮规则。这个结论可推广到所有奇电子离子。以不含氮的化合物为例，其分子量为偶数，该分子离子脱离小分子（它的质量数仍为偶数）所产生的重排离子也就具有偶质量数。因前已叙述，不含氮的化合物经简单断裂所产生的离子为奇质量数，因此，从离子的质量数的

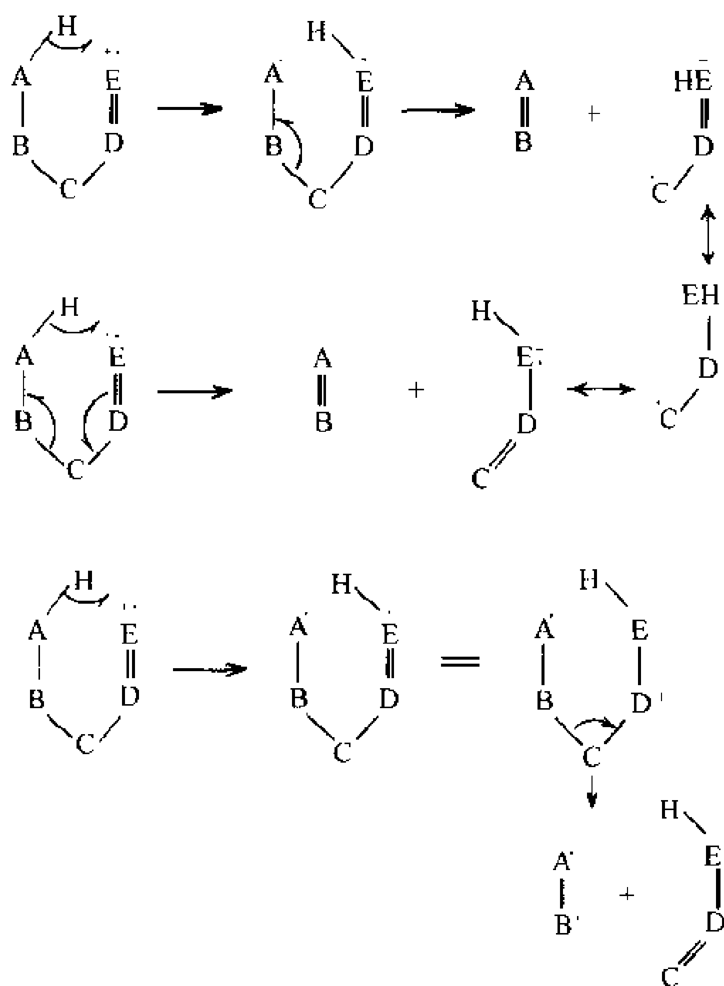
奇、偶可区分简单断裂所产生的碎片离子（偶电子离子）和脱离小分子所产生的重排离子（奇电子离子）。以苯环具有侧链的化合物为例，m/z 91 的离子是简单断裂产生的，m/z 92 的离子则是由重排产生的。二者质量数只相差 1，却对应了不同的反应机理。对含氮的化合物读者可仿照上述分析，得到与上相似的结论：简单断裂所产生的碎片离子和脱离小分子所产生的重排离子的质量数的奇、偶不同，即从离子的质量数为奇数或偶数可区分这两种离子。

进行重排反应的时候，既有键的断裂也有键的生成。从能量上考虑，前者从后者得到一定的补偿，所以重排反应的活化能低于简单断裂的活化能。当降低轰击电子的能量时，重排离子峰的强度相对碎片离子增大。

重排远比简单断裂复杂。从各种简单断裂所总结出的较为普遍的经验规律可以适用于相当多种结构类型的化合物，但对重排的归纳则不能达到这样的效果。在质谱反应中还存在着无规重排，即这样的重排无规律性可言；但若干重排反应和化合物中存在的某些官能团有关，现尽可能将其总结如下，以利对质谱的解析。

2.McLafferty 重排

由这种重排可生成两种重排离子，其通式为：



上述三式中：

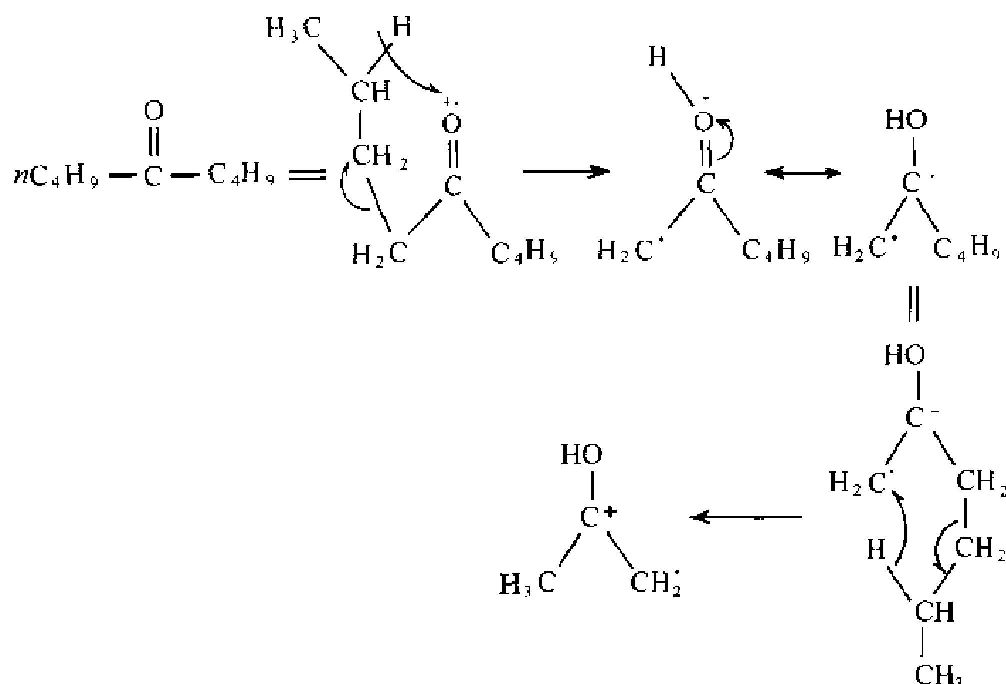
D=E 代表一个双键（或叁键）基团；

C 可以是碳原子也可以是杂原子；

H 是相对于双键（或叁键）γ 位置碳原子（A）上的氢原子。

这种重排发生时，氢原子经过六员环迁移，从空间位置上考虑是有利的（即上式中 H 接近 E），只要满足条件（不饱和基团及其 γ 氢的存在），发生此重排的几率较大。

由此重排产生的离子如仍然满足此重排的两个条件，可再次发生该重排。如



此重排有生成两种离子的可能性，但含 π 键的一侧带正电荷的可能性大些。

一些常见官能团进行 McLafferty 重排所生成的重排离子如表 6.2 所示。该表对于找出该重排离子是有用的。

表 6.2　McLafferty 重排离子（最低质量数）

化合物类别	最小重排离子	最小碎片质量数
烯	CH_3—CH(+)—$\cdot CH_2$	42
烷基苯	CH_2, H, H（环状结构）或（环庚三烯离子）	92
醇	HO—C(H)—$\cdot CH_2$	44

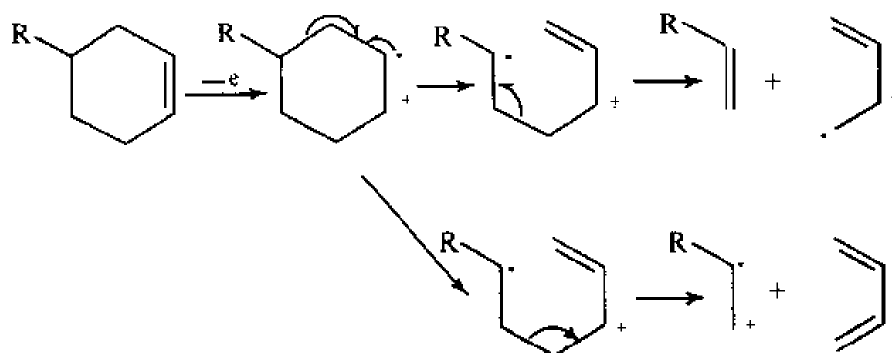
续表6.2

化合物类别	最小重排离子	最小碎片质量数
酮	$\cdot CH_2-C(=\overset{+}{O}H)-CH_3$	58
羧酸	$\cdot CH_2-C(=\overset{+}{O}H)-OH$	60
羧酸酯	$\cdot CH_2-C(=\overset{+}{O}H)-OCH_3$	74
甲酸酯	$\cdot O-CH=\overset{+}{O}H$	46
酰胺	$\cdot CH_2-C(=\overset{+}{O}H)-NH_2$	59
腈	$\cdot CH_2-C\equiv\overset{+}{N}H$ 或 $CH_2=C=\overset{+\cdot}{N}H$	41
硝基化合物	$\cdot CH_2-N^{+}(OH)=O$	61

表6.2列出的是上述官能团所产生的McLafferty重排的最小重排离子，对其同系物来讲，其重排离子的质量数相应再增加 $n\times14$，n 为正整数。

3. 逆Diels-Alder反应（RDA）

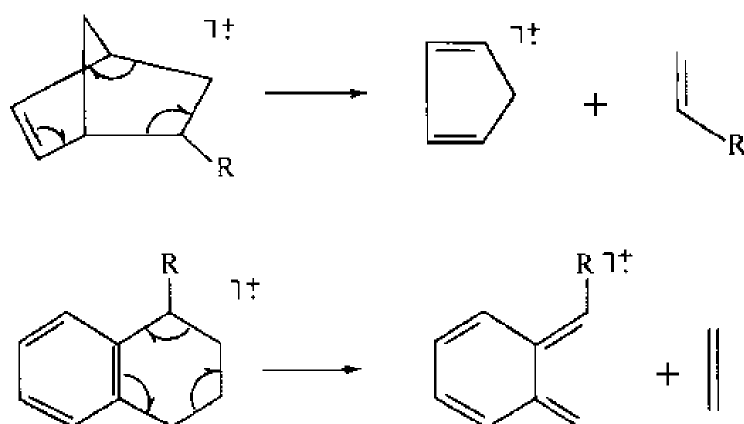
当分子中存在含一根 π 键的六员环时，可发生RDA反应。这种重排反应为：



该重排正好是 Diels-Alder 反应的逆反应，故因此而得名。

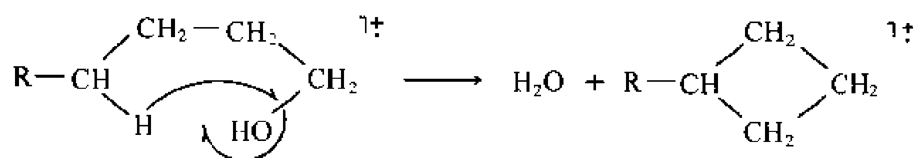
含原双键的部分带正电荷的可能性大些。

对具有环内双键的多环化合物，RDA 反应也可进行。如：



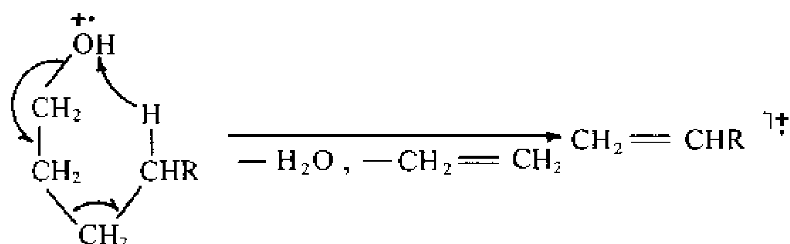
当分子中存在别的较易引发质谱反应的官能团时，RDA 反应则可能不明显。

4. 某些含杂原子的化合物，失去中性分子。如醇失水或醇失水及乙烯：



氘同位素标记实验指出，链状醇（碳数≥4），90%失水是通过 1，4 消去反应（通过六员环转移）进行的。

正丁醇以上的伯醇在失水的同时失烯：

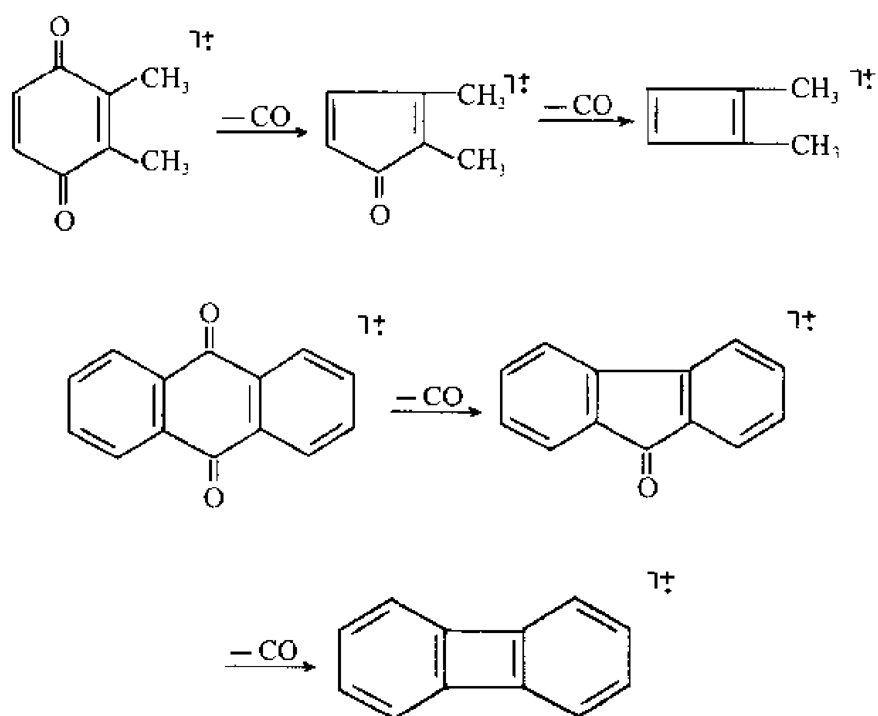


卤化物失卤化氢也属于这样的例子。氘代标记实验表明，氯化物失氯化氢时，72%的氢原子来自 C-3 位置，18%来自 C-4 位置，溴化物失溴化氢时，86%的氢原子则来自 C-2 到 C-4 位置。这里附带讲一下，低分子量的溴化物、碘化物除失卤化氢 HX 之外，还失 H_2X。

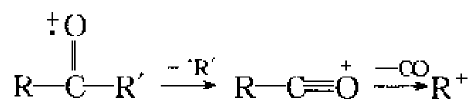
其它如腈化物失 HCN，硫醇失 H_2S。除上述的中性分子可失去之外，可失去的中性分子还有 CH_3COOH、CH_3OH、 $CH_2=C=O$ 等。

芳环或杂芳环上有含杂原子的取代基团时，很易失去小分子，请参阅 6.3.6 中的表 6.4。

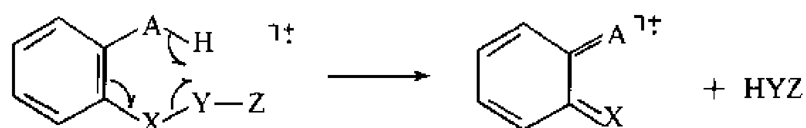
醌类化合物失 CO 也属于这一类重排：



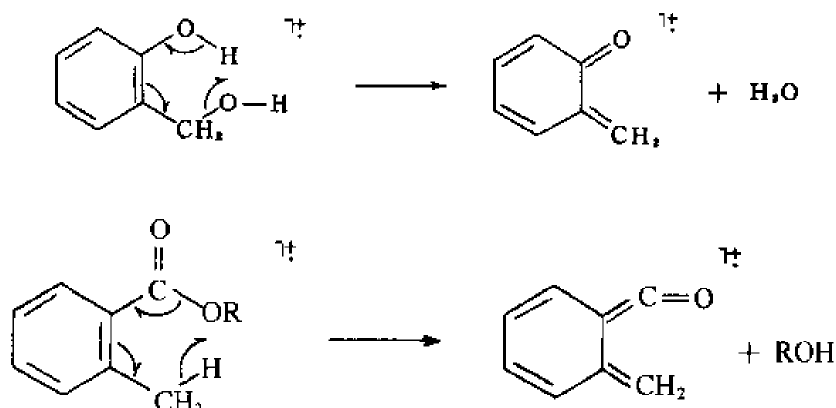
羰基化合物经简单断裂所产生的含羰基的碎片离子也可以发生失 CO 的反应：

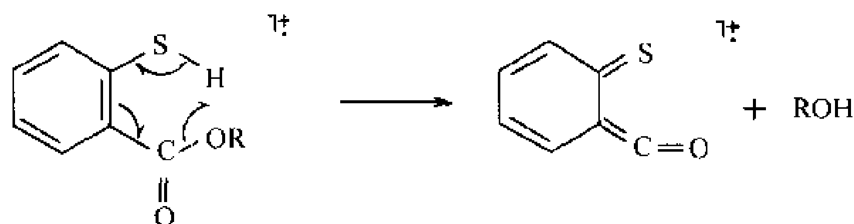


值得强调的是，苯环上两个邻位取代基容易共同消去小分子，这称为苯环的“邻位效应”，其通式为：

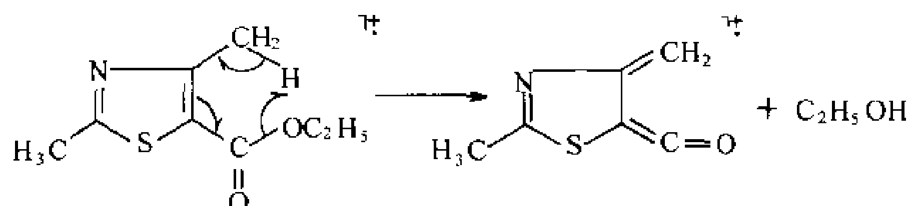


具体例子如：





杂芳环也有邻位效应：



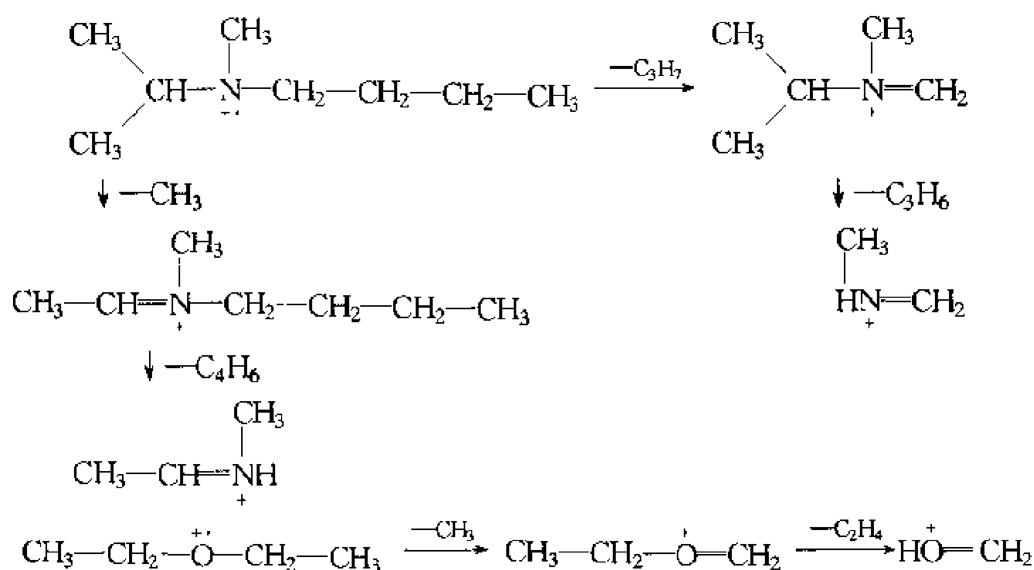
双键上两个顺式取代基团也可以发生类似苯环邻位效应的反应。

5．四员环重排

含饱和杂原子的化合物，可以发生失去乙烯（或取代乙烯）的重排。这个过程通过四员环迁移发生，因而有其名。

以单键与杂原子相连的烷基长于两个碳时，杂原子在与碳链断裂的同时，氢原子经四员环转移和杂原子结合（烷基有两上以上碳原子才能进行氢的四员环转移，但烷基越大发生此重排的几率越低）。

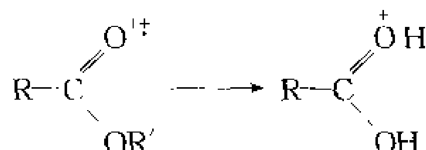
这种重排发生于含饱和杂原子的化合物。虽然它也可以发生于分子离子，但概率不大。它主要发生于含杂原子的碎片离子。含杂原子的化合物经简单断裂去掉一个烷基之后，生成含杂原子的碎片离子。由于它是偶电子离子，不能再失去一个自由基，因而只能丢失中性小分子，四员环重排就是一个重要途径。

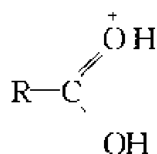


6. 两个氢原子的重排

由这种重排产生的离子比相应的简单断裂产生的离子质量数大 2，因为多了两个氢原子。

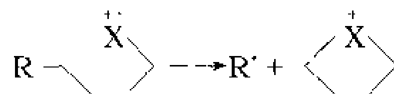
这种重排在乙酯以上的羧酸酯较易找到。在碳酸酯、磷酸酯、酰胺、酰亚胺及其他含不饱和键的化合物都可能发生。



 比相应的简单断裂产生的 R—C(=O)O$^-$ 多两个氢原子，因而大两个质量单位。

7. 其他重排

链状卤化物成环的重排：

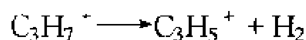


这是链状氯化物、溴化物较易发生的重排。需注意，此重排失去的是自由基，产生的重排离子的质量数是奇数，这不同于前面所讲的失去小分子的多种重排（它们所生成的重排离子均为偶质量数）。

链状胺也可发生成环的重排：失去自由基，产生偶质量数的重排离子（因该离子含氮）。

链状氰化物也可发生成环的重排。

烷基碎片离子可失去氢分子，如：



$$C_3H_7^+ \longrightarrow C_3H_5^+ + H_2$$

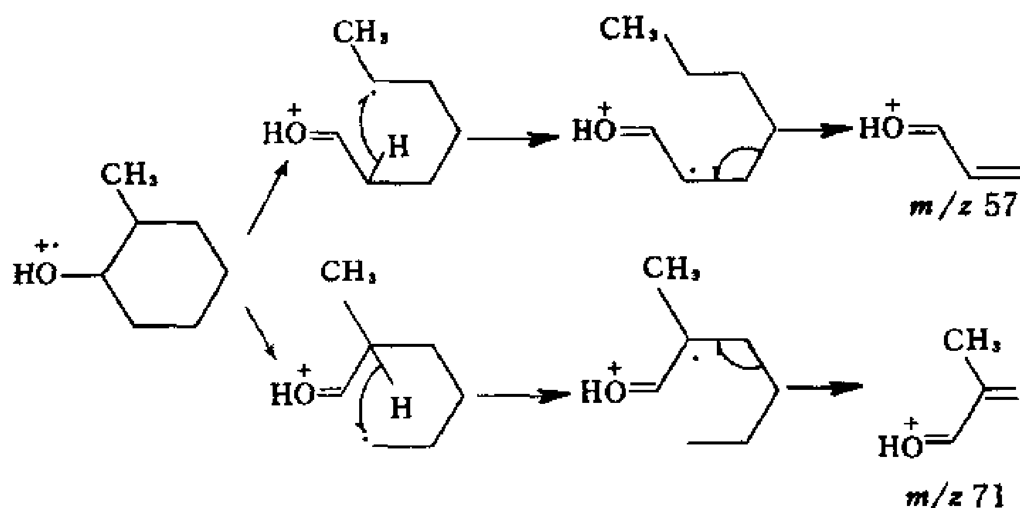
该反应的存在已由相应的亚稳离子所证实。

6.2.4 脂环化合物的复杂断裂

脂环化合物需经两次开裂才能掉下碎片。前面的 RDA 反应与此有一定相似性，但此处所讨论的复杂断裂一般在断裂前还经历氢原子的转移。从空间因素考虑，氢原子的转移易发生在 γ 位（或其附近）。

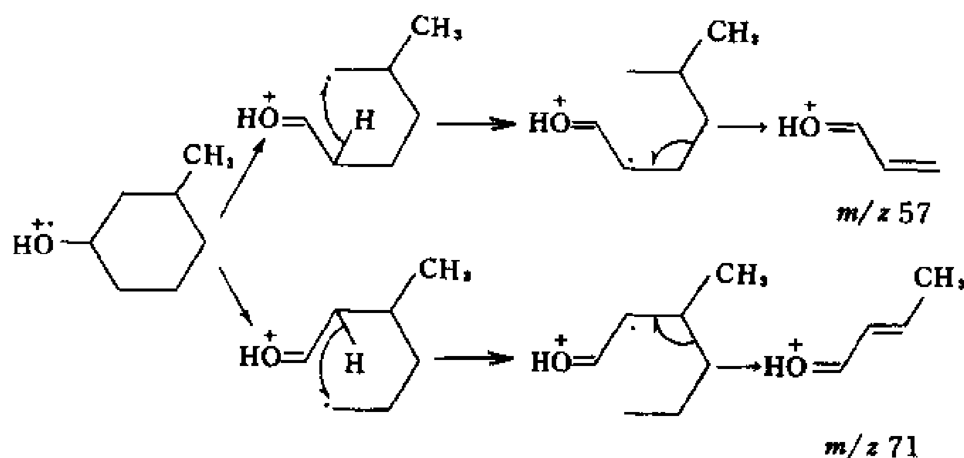
先讨论甲基环己醇三种异构体的裂解。

2-甲基环己醇：



因叔碳自由基稳定性高于仲碳自由基，所以 m/z 57 的强度大于 m/z 71 的强度。

3-甲基环己醇：



由于甲基具有超共轭效应，因此 m/z 71 的强度大于 m/z 57 的强度。

4-甲基环己醇（见下页）：

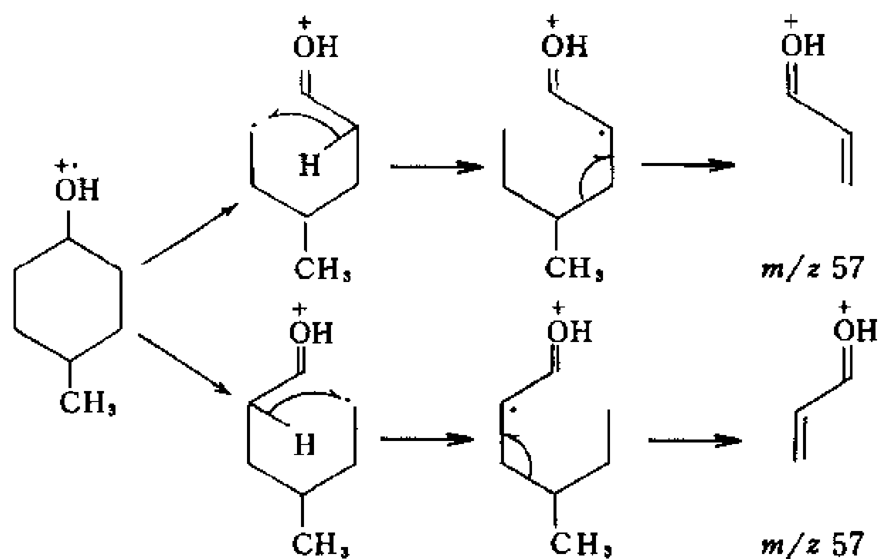
由于甲基在4位，两种断裂方式产生的结果相同。

三种甲基环己醇及环己醇（作为对比的基准）质谱的 m/z 57、71 的丰度如表 6.3 所示。

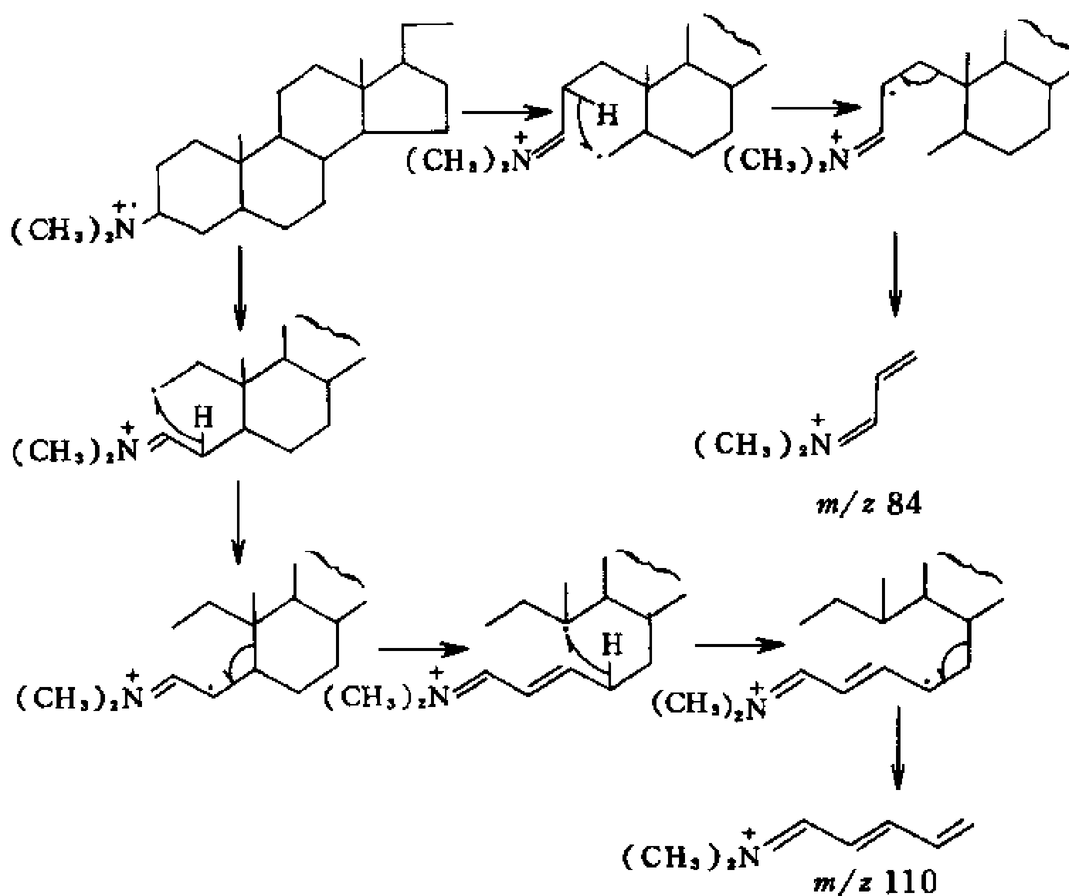
表 6.3 甲基环己醇异构体的质谱中 m/z 57 和 71 的相对丰度

	m/z 57	m/z 71
环己醇*	90	10
2-甲基环己醇	69	31
3-甲基环己醇	36	64
4-甲基环己醇	90	10

*以此作为基准。



再一例为：

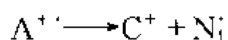


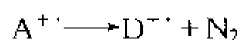
6.2.5 初级碎片离子的后续分解

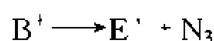
前面所讨论的简单断裂、大部分重排及脂环化合物的开裂所产生的离子，都是初级

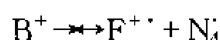
碎片离子（此处“碎片”系广义的含义）。这些初级碎片离子会进一步反应，产生次级、后续离子。

离子进一步分解和离子的电子配对情况有关。一般讲，偶电子离子中的配对电子处于较紧缩的轨道，偶电子离子的稳定性较高，反应性较低；奇电子离子的情况与之相反，稳定性较差，具有较高的反应活性。奇电子离子可以逐出一个自由基或中性分子相应产生偶电子离子或生成奇电子离子；偶电子离子则只能逐出中性分子生成偶电子离子，偶电子离子逐出自由基生成奇电子离子一般则是不可行的，因这样的反应在能量上很不利。上面所述的反应可以归纳如下：









其中：N˙表示自由基；

N 表示中性分子。

虽然上述的规则（可称为“偶电子规则”）具有很少数的例外，但它仍可以作为分析有机质谱反应的一个基准。

由分子离子的初级分解所产生的离子对推测结构是重要的。后续离子由于是分子离子多次分解反应产生的，具有较少的结构信息。

6.2.6 准平衡理论

运用准平衡理论（quasi-equilibrium theory）曾成功地预计了某些烷烃和一些简单化合物的质谱。

此理论最初的、最简单的半定量表达式为：

$$k = \nu\left(\frac{E - E_0}{E}\right)^{N-1} \qquad (6\text{-}14)$$

式中 k 为所研究反应的速度常数；

E_0 为所研究反应的活化能；

E 为离子所具有的能量；

N 为振荡子（oscillator）的数目，亦即振动模式（vibrational mode）数目。按理应该用 $3n-6$ 来计算（n 为离子所含原子数），但实际计算时将其除以 3，结果较好；

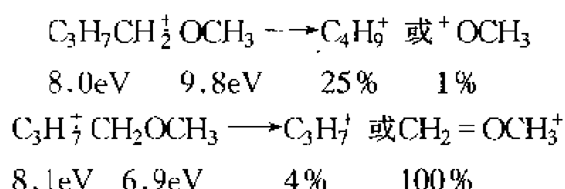
ν 为频率因子，它是分解反应熵因子的量度。对键的简单断裂来说，它是键的振动频率；对重排反应来说，它和重排所要求的原子间的特定的空间位置有关。

从准平衡理论可了解分子离子能量 E 增高时，重排和简单断裂相互竞争的情况。重排反应因要求原子间特定的空间关系，总的讲，频率因子 ν 较简单断裂反应为低，但重排反应活化能小，因此当分子离子能量低时，重排反应占优势。当分子离子的能量增加，$\left(\frac{E-E_0}{E}\right)^{N-1}$ 项增加，而简单断裂的 ν 又是较大的，因此简单断裂的反应将逐渐超过重排反应而起主导作用。这和实验现象是符合的。

当 E 值小时，（6-14）式是很不精确的，用它进行计算误差较大。

6.2.7 Stevenson-Audier 规则

这个规则可用以预言奇电子离子裂解时电荷的归属：具有较高电离能的碎片，有利于保持未配对电子而形成中性产物；具有较低电离能的碎片则形成离子，这可以用下例说明。



$$C_3H_7CH_2^{\ddagger}OCH_3 \longrightarrow C_4H_9^+ \text{ 或 } {}^+OCH_3$$

8.0eV　9.8eV　25%　1%

$$C_3H_7^{\ddagger}CH_2OCH_3 \longrightarrow C_3H_7^+ \text{ 或 } CH_2=OCH_3^+$$

8.1eV　6.9eV　4%　100%

需注意的是，此处所指的电离能是自由基的电离能。

这个规则是容易理解的。考虑 $AB^{+\cdot} \longrightarrow A^+ + {}^\cdot B$ 或 $A^\cdot + B^+$，当逆反应的活化能可忽略时，从能量上考虑（见图 6.3，图中 D（A—B）表示 A—B 键的断裂能），$IE(A\cdot) < IE(B\cdot)$，所以上导反应将是生成 A^+。

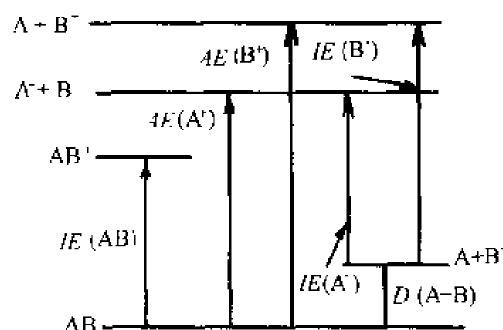
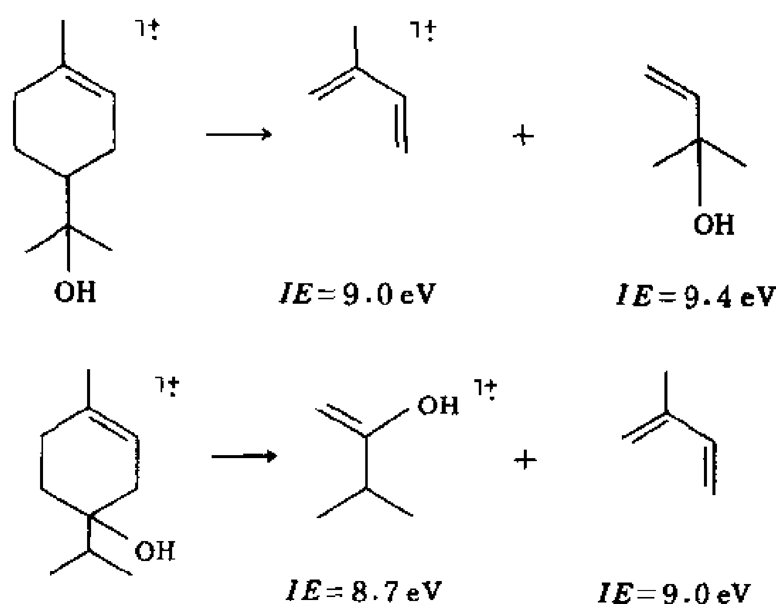


图 6.3　Stevenson-Audier 规则

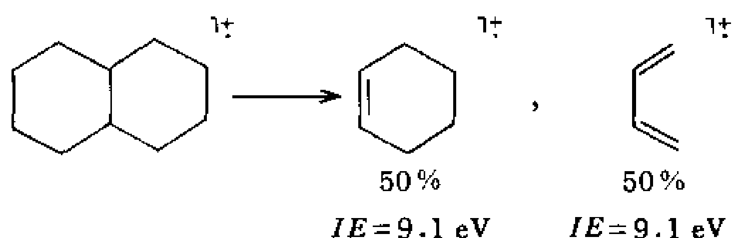
下面再举一些具体例子。

1）

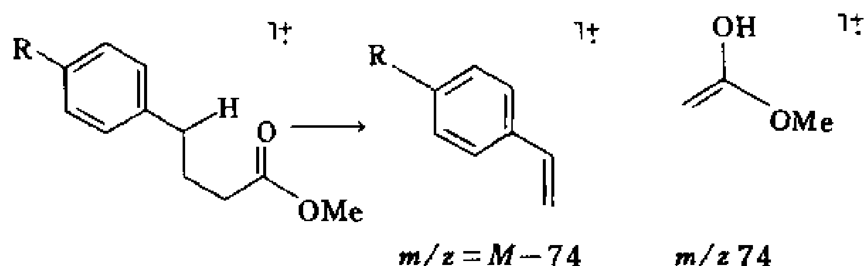


通过此规则，对羟基取代位置不同的单萜醇产生两种不同的离子就易于理解了。

2）



3）



当 $R = NO_2$ 时，m/z 74 是基峰。

当 $R = OCH_3$ 时，m/z $M-74$ 是基峰。

当 R=H 时，图中所示两种离子各占 50%。

这是因为 R 的给电子能力增加时，$M-74$ 这边的电离能降低，因而易于生成正离子。

此规则也可用于讨论 $CD^{+\cdot} \longrightarrow C^{+\cdot} + D$ 或 $C + D^{+\cdot}$ 的反应。

当讨论偶电子离子的裂解反应时，与 Stevenson-Audier 规则平行地有 Field 和 Bowen 提出的规则，电子亲和力低的部分有利于生成中性碎片。此规则相对于前者应用较少，本书从略。

6.2.8 研究有机质谱反应机理的方法

研究有机质谱反应机理最常应用的方法为亚稳离子法和同位素标记法。有关亚稳离子的各个课题已在 5.4 节中详细讨论。这里仅对同位素标记法作一简单介绍。

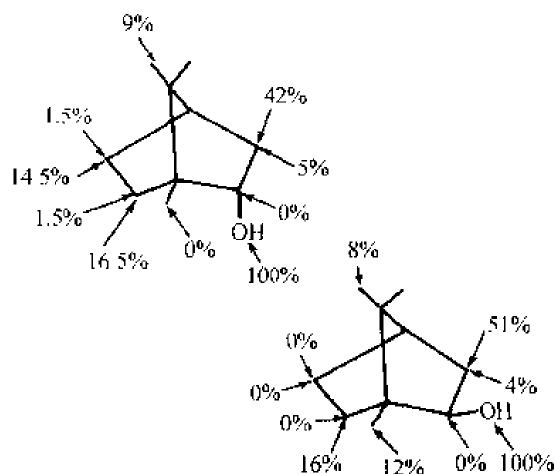
定位合成氘的标记化合物，并作该标记化合物的质谱，因氘比氢大一个质量单位，含氘的碎片是容易识别的，由此可以知道质谱反应的机理。

1）链状醇的脱水反应

人们易猜测为 1、2 位之间脱水，而实际是 3、4、5 位的氘原子和羟基脱水，以 1、4 位脱水发生的几率最大。

2）单萜醇的脱水

从氘标记的单萜醇得出下列的结果。



从上面的结果也清楚地看到了立体结构对质谱反应的影响。

6.3 常见官能团的质谱裂解模式

有机质谱反应的机理并未得到足够的实验证实，也常存在着争议，有机质谱中的一些理论仍有待于进一步发展。因此，解析质谱主要依靠从已知结构的化合物的质谱总结出规律，并把未知物质谱与之比较，从而得到结构的信息。

各种有机化合物有多种官能团，如对每种官能团的化合物进行讨论，势必占据大量篇幅，阅读时亦甚感乏味。即使这样详细阐述之后，也并不见得就能顺利地解释质谱，因为一个化合物往往不只具有一种官能团；质谱的解析也和核磁不同，后者每个峰都可找到归属，而在质谱中是不可能做到这点的。

为此，现从大的分类进行讨论，这样可使条理清楚、简明。再配合 6.2.2 至 6.2.4 总结的经验规律，掌握了这些内容，读者是可以胜任一般质谱的解析的。

6.3.1 烷烃

了解了烷烃的质谱，也有利于解析烷基的质谱。这种关系和^{13}C核磁谱中讨论饱和烃的碳谱有些类似。

1. 直链烷烃

典型直链烷烃的质谱如图 6.4 所示。

直链烷烃的质谱有如下特点：

1）直链烷烃显示弱的分子离子峰。

2）直链烷烃的质谱由一系列峰簇（cluster）组成，峰簇之间差 14 个质量单位。峰簇中的最高峰元素组成为 C_nH_{2n+1}，其余有 C_nH_{2n}，C_nH_{2n-1} 等。C_nH_{2n-1} 来自 C_nH_{2n+1} 脱 H_2，有亚稳离子的证实。

3）各峰簇的顶端形成一平滑曲线，最高点在 C_3 或 C_4，其形成原因是各个 C—C 键的断裂均有一定几率，断裂以后，离子亦可进一步再断裂，最后使得 C_3 或 C_4 离子的丰

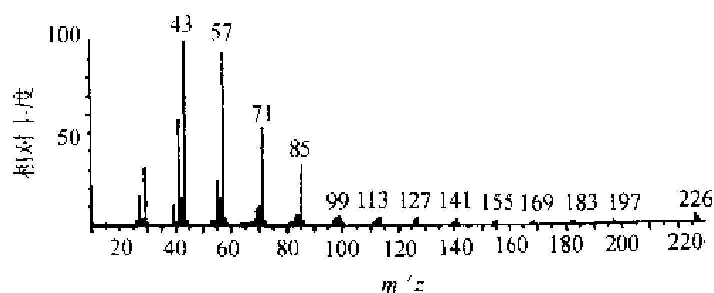


图 6.4 正十六烷质谱

度最高。

4）比 $M^{+\cdot}$ 峰质量数低的下一个峰簇顶点是 M－29，而有甲基分枝的烷烃将有 M－15，这是直链烷烃与带有甲基分枝的烷烃相区别的重要标志。

2. 分枝烷烃

5-甲基十五烷的质谱如图 6.5 所示。

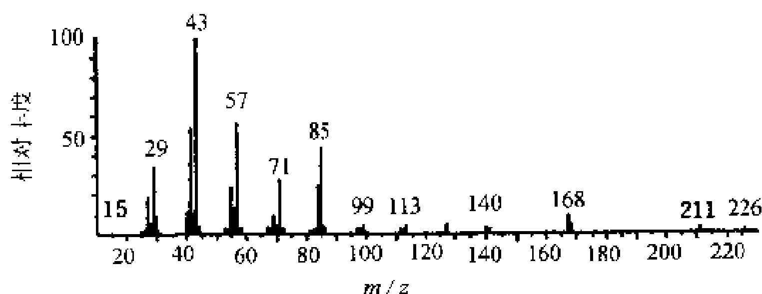


图 6.5 5-甲基十五烷的质谱

对比图 6.4 和图 6.5 两个质谱，可以发现它们之间的差别如下：

1）分枝烷烃的分子离子峰强度较直链烷烃降低。

2）各峰簇顶点不再形成一平滑曲线，因在分枝处易断裂，其离子强度增加。在 6.2.2 中我们已讨论过，分枝处易断裂，电荷留在有分枝的碳离子上，这是因为碳离子的稳定顺序为：$\overset{+}{C}R'R''R'''>\overset{+}{C}HR'R''>\overset{+}{C}H_2R>{}^{+}CH_3$。

以图 6.5 为例，m/z 85（M－C_{10}）明显超过平滑曲线。

3）在分枝处的断裂，伴随有失去单个氢原子的倾向，产生较强的 C_nH_{2n} 离子，有时它可强于相应的 C_nH_{2n+1} 离子，如图 6.5 中的 m/z 168 和 140。

4）由于有分枝甲基，因此有 M－15。

一般讲，当分枝烷烃的分枝较多时，分子离子峰消失。

3. 环烷烃

环烷烃的质谱有下列特点：

1）由于环的存在，分子离子峰的强度相对增加。

2）通常在环的支链处断开，给出 C_nH_{2n-1} 峰，也常伴随氢原子的失去，因此该

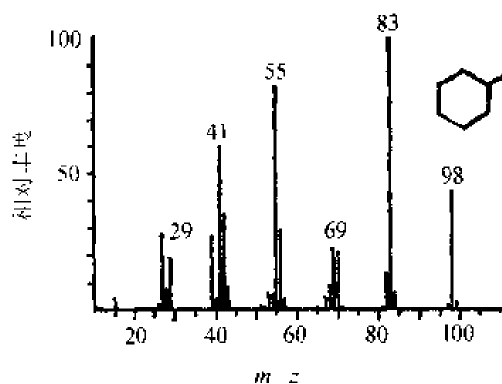


图 6.6　甲基环己烷质谱

C_nH_{2n-2}峰较强。

3）环的碎化特征是失去 C_2H_4（也可能失去 C_2H_5）。

因 2）、3），环烷烃常给出较多的偶质量数的峰。

甲基环己烷的质谱如图 6.6 所示。

6.3.2　不饱和脂肪烃

1. 链状不饱和脂肪烃

链状不饱和脂肪烃的质谱有如下特点：

1）双键的引入，可增加分子离子峰的强度。

2）仍形成间隔 14 质量单位的一系列峰簇，但峰簇内最高峰为 C_nH_{2n-1}。形成这样峰簇群的原因是在分子中双键已电离的情况下，双键的位置可迁移（只有当双键上多取代或此双键与其它双键共轭时，双键位置才不迁移）。

3）当相对双键 γ-C 原子上有氢时，可发生 McLafferty 重排。

4）顺式、反式的质谱很类似。

十六烯的质谱如图 6.7 所示。

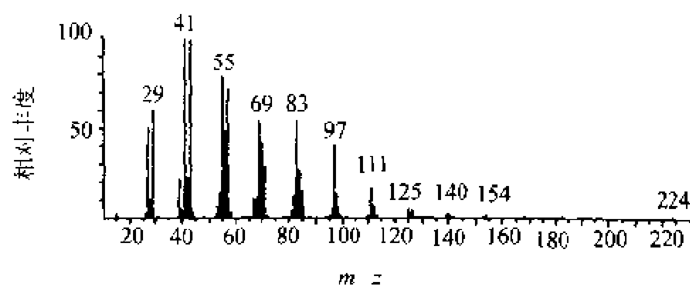


图 6.7　十六烯质谱

2. 环状不饱和脂肪烃

分析环状不饱和烃的质谱应注意下列两点：

1）当符合条件时环状不饱和烃可发生 RDA 反应。它对多环烯的质谱起较大作用。

2）环状不饱和烃支链的质谱碎裂反应类似于链烃的断裂方式。

单萜烯的同分异构体的质谱常常很相近，难以区分，请参阅图 5.22（a）。

6.3.3 含饱和杂原子的脂肪族化合物

本小节所讨论的化合物为杂原子与相邻碳原子以 σ 键相连的化合物，其通式为 R—X。式中 R 为烃基，X 可表示 NH_2、NHR′、NR′R″、OH、OR′、SH、SR′、F、Cl、Br、I 等。

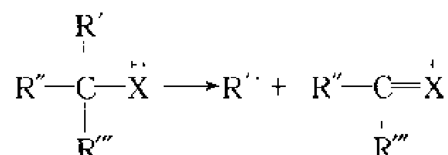
这些化合物的分子离子峰强度都较低，甚至不出现。

这些化合物都含烃基，也就会在质谱上有其相应的碎片离子，此处不再重复。下面仅讨论因含饱和杂原子的基团所产生的相应的离子。因在 6.2 节中已讨论了杂原子引起的断裂和重排，下面只作一概括性的叙述并举例。

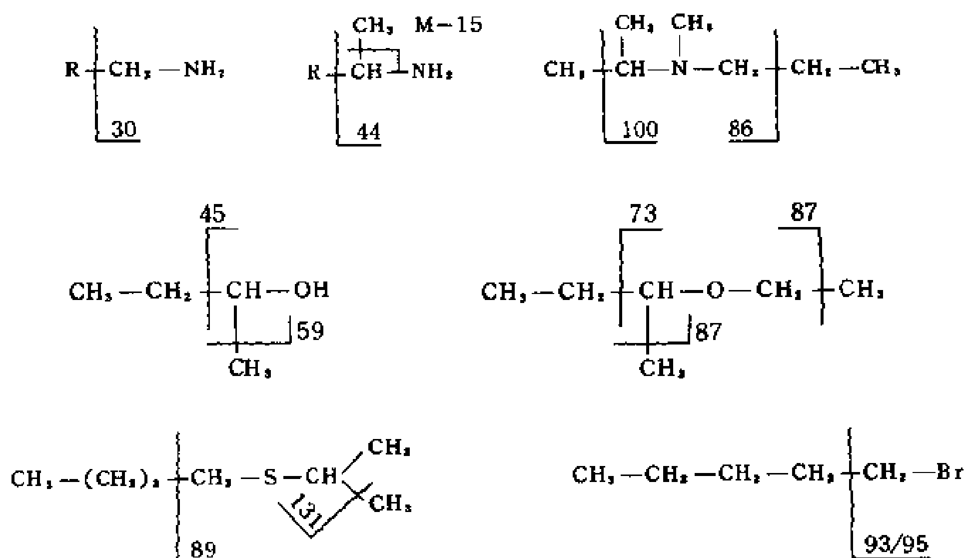
1. 简单断裂反应

R—X 型化合物可以发生下列简单断裂反应：

1）杂原子的 α-C 的另一侧断开，正电荷常在含杂原子碎片的一侧，其通式为：



例如：

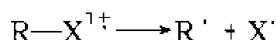


如 6.2.2 中所讲，产生这种断裂的可能性是较大的。由于这种断裂，胺类化合物产生质量数为 $30+n\times14$ 的离子；醇类、醚类化合物产生质量数为 $31+n\times14$ 的离子；硫醇、硫醚类化合物产生质量数为 $47+n\times14$ 的离子。n 为正整数，n 的数值决定于与杂原子相连的碳原子的数目以及该碳原子的级数及取代情况。

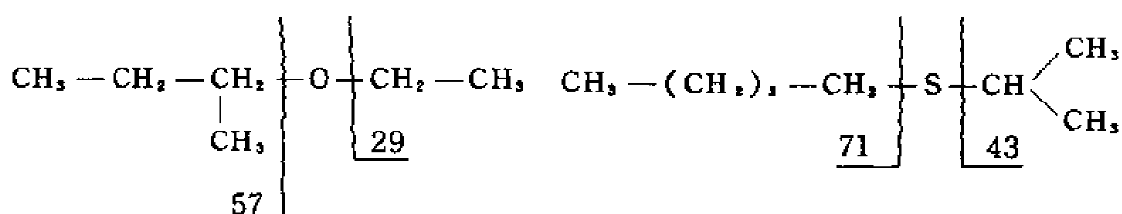
由于 α-C 和 β-C 之间断裂产生的含杂原子碎片离子可以进一步重排（6.2.3 中的 5）、离杂原子较远的碳-碳键也可能断裂，因此在质谱中上述质量系列有不只一种离子（如在一仲醇的质谱上，可同时见到 m/z 59 和 31 的离子）。

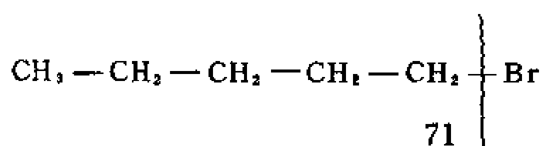
少数情况产生烷基离子。

2）杂原子和碳原子之间的单键断开，正电荷在烷基一侧。其通式为：

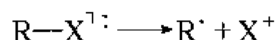


如：

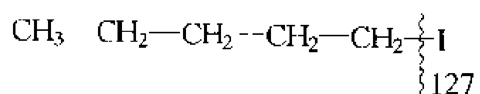




3）杂原子和碳原子之间的单键断开，正电荷在杂原子一侧。其通式为：

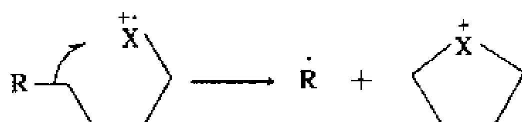


如：



如前所述，3）相对1）、2）少见。

4）离杂原子较远处的碳-碳键间断开。事实上，这种断裂方式对脂肪族饱和杂原子化合物不多见（脂肪族不饱和杂原子化合物发生这种反应较多）。



链长大于六个碳原子的氯化物、溴化合物脱去烷基，产生环状含卤素离子，这在其质谱中较重要。该离子为 $M-R^{\cdot+}$，其质量数为奇数，但生成的环状离子是原来卤化物不存在的，因此这个反应属重排反应。除上述较强的 $C_4H_8\overset{+}{X}$ 之外还有弱的 $C_5H_{10}\overset{+}{X}$，而 $C_3H_6\overset{+}{X}$ 则可忽略。

2．重排

脂肪族饱和杂原子的化合物所进行的重排主要是失去小分子的反应：醇失水或失水及乙烯；硫醇失 H_2S 或失 H_2S 及乙烯；卤化物失 HX（并有少量失 H_2X 的离子）。与上述不同的是伯胺并无明显的失 NH_3 的离子，因氮原子促使 α-C 和 β-C 断裂的倾向很大。醇和硫醇失水或 H_2S 之后进一步裂解就产生了一系列烯的离子（m/z 41、55、69…）。

脂肪族含饱和杂原子的化合物在 α-C 与 β-C 断开之后所生成的碎片离子可再进行重排（6.3.3 中的 5），失去乙烯或取代乙烯。

下面列举六个脂肪族含饱和杂原子化合物的质谱，读者可以发现，按上述关于简单

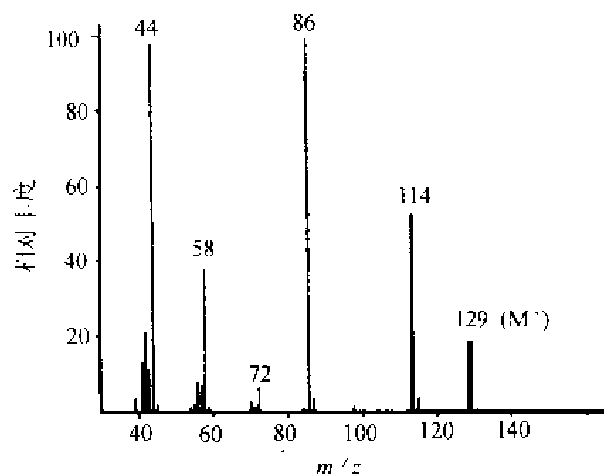


图 6.8 $(CH_3)_2CH-N(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 的质谱

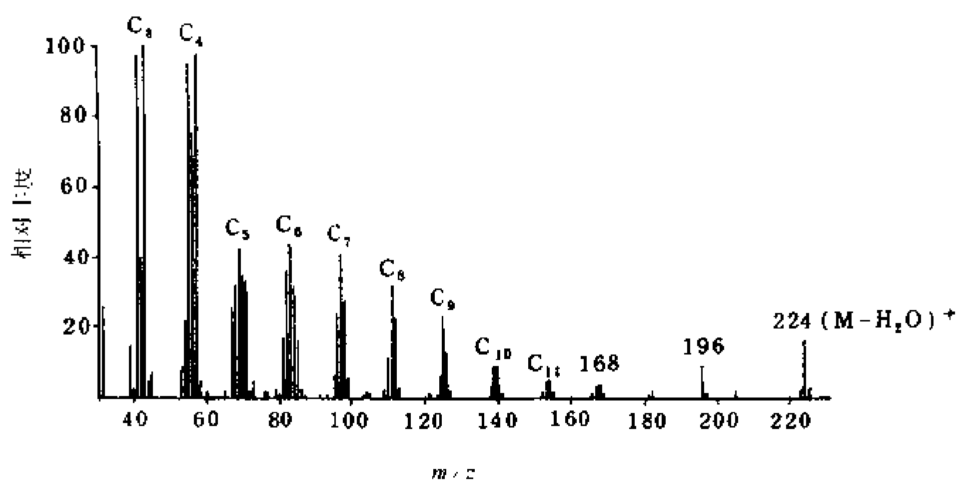


图 6.9 $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$ 的质谱

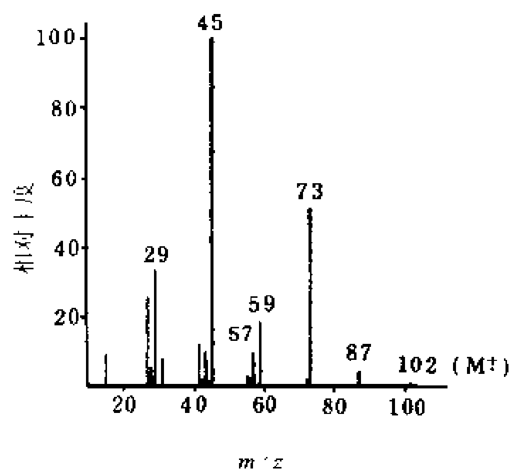


图 6.10 $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 的质谱

断裂和重排的小结，大部分谱峰是可以得到解释的。(图 6.8—图 6.13)

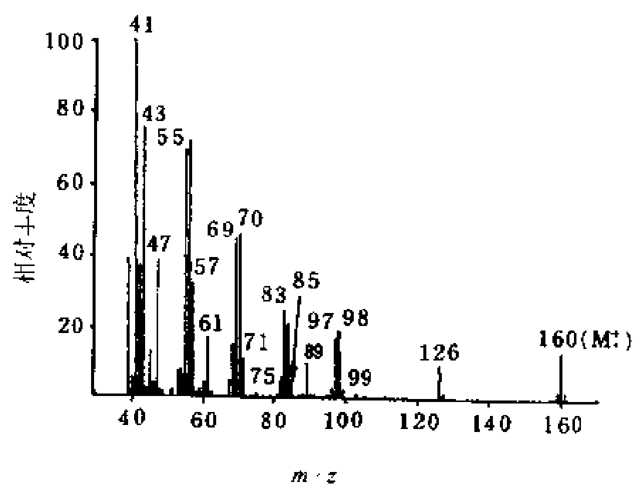


图 6.11　$CH_3(CH_2)_7CH_2SH$ 的质谱

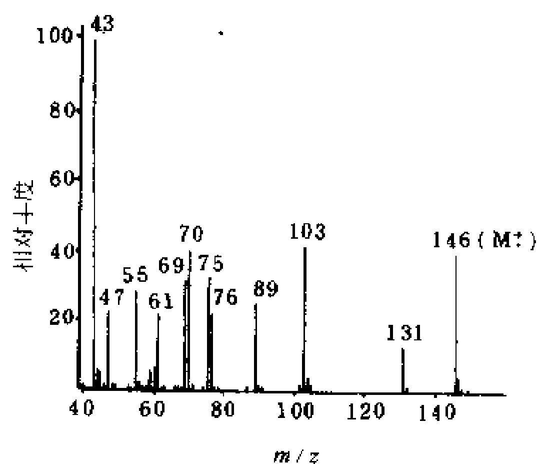


图 6.12　$CH_3(CH_2)_3-CH_2-S-CH(CH_3)-CH_3$ 的质谱

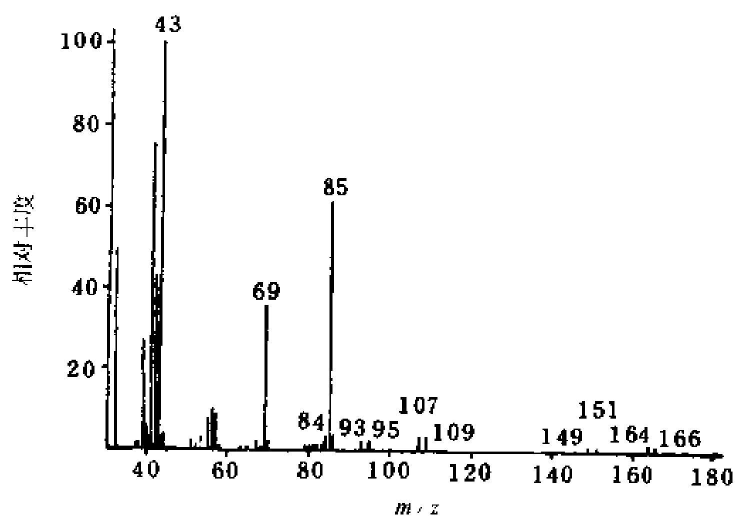


图 6.13　$(CH_3)_2CH(CH_2)_3Br$ 的质谱

现再简略地讨论一下有杂原子取代的脂环化合物。一般说来，这样的化合物的质谱裂解反应是比较复杂的，当杂原子位于环上时更是如此，其质谱中的若干峰不易解释。

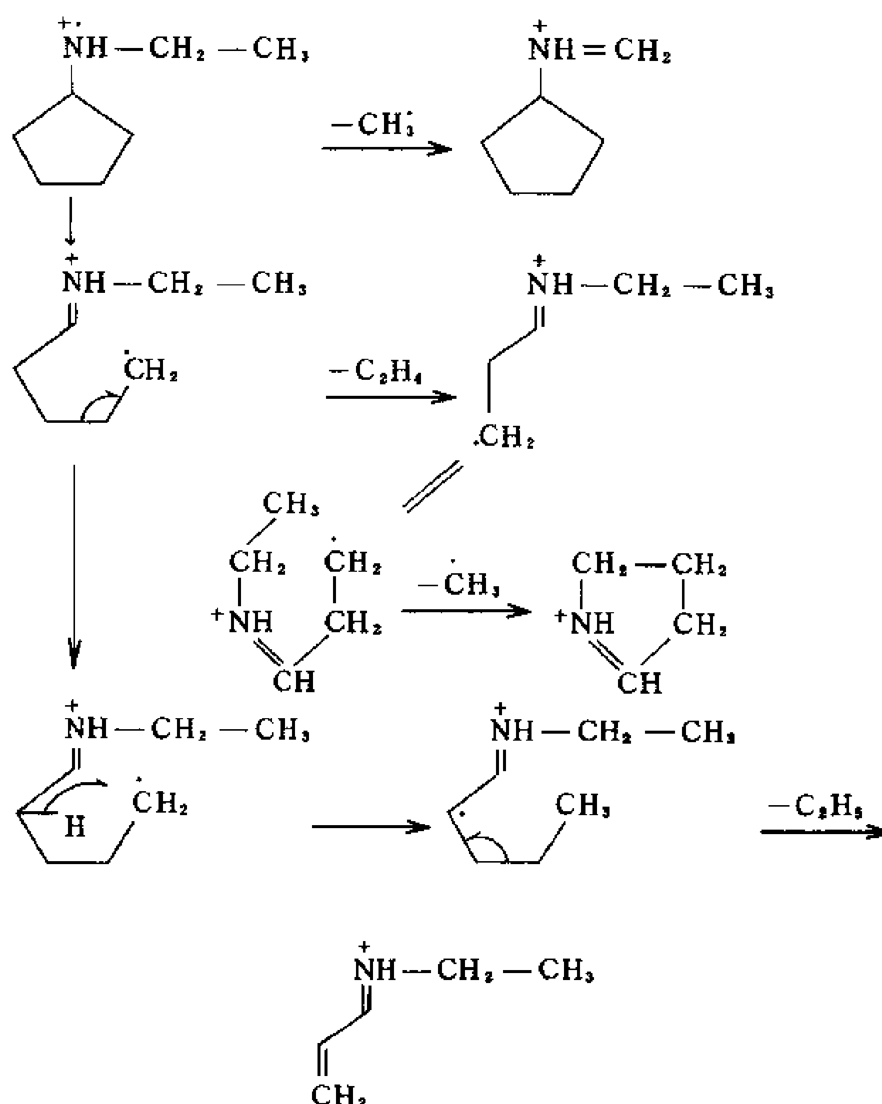
部分质谱峰可按前面所讨论的经验规律进行预测。它们是：

1）当杂原子位于侧链上时，侧链的断裂方式可参考本小节1的讨论。

2）杂原子在环上或与环相连，在其电离时，α-C 和 β-C 断开导致环断开，产生具有未配对电子的碳原子，然后断下环的一部分（常为 C_2H_4）。

3）在初次产生具有未配对电子的碳原子时，γ 氢（或邻近 γ 位的氢，如 β 氢或 δ 氢）向该碳原子转移，形成新的具有未配对电子的碳原子，以后再断下环的一部分。需说明的是，在这种情况下，γ-H 位置的考虑如同 McLafferty 重排，即从氢到该碳原子构成六员环的转移。

除在 6.3.4 中已讨论过的例子之外，再补充一个例子：



该化合物的质谱如图 6.14 所示。

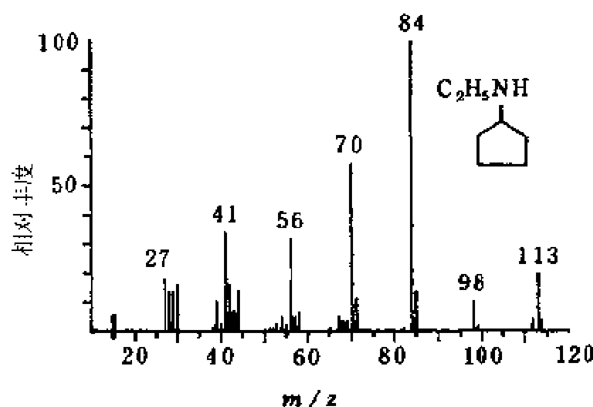


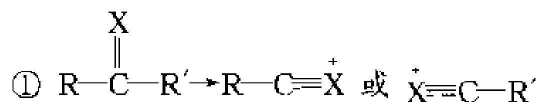
图 6.14

6.3.4 含不饱和杂原子的脂肪族化合物

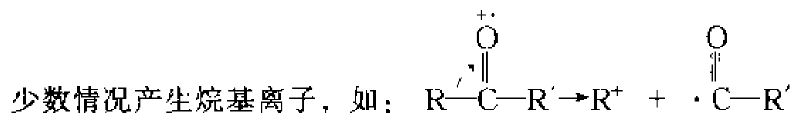
本小节所讨论的化合物为杂原子与相邻的碳原子兼以 σ、π 键相连的化合物。通式有 R′—C(=X)—R， R—C≡X 等。R 或 R′可以是烷基也可以是其他的官能团。

这样的化合物一般都可见分子离子峰。

由于杂原子和碳原子兼以 σ、π 键相连，它们之间不能断开，断裂只能发生在其他部位；另一方面，由于存在 π 键，它又可以发生重排。它们所可能发生的断裂和重排反应可归纳为下面几种（参阅 6.3.2 及 6.3.3）：



少数情况产生烷基离子，如：



在 6.3.2 中已列举了酮、醛、羧酸、羧酸酯、酰胺的例子，此处不再重复。

②离杂原子较远的 C—C 键的断裂仍请参阅 6.3.2。如前所述，脂肪族不饱和杂原子化合物发生此断裂较饱和杂原子衍生物常见。

③McLafferty 重排

请参阅 6.3.3 及表 6.2。

④脱离小分子的重排

如醛失 H_2O、CO，乙酸酯失乙酸等。

以上四种反应普遍较易发生。

⑤两个氢原子的重排

这主要发生于羧酸酯类化合物。

图 6.15—图 6.19 列举了五个脂肪族不饱和杂原子化合物的质谱，按上述总结的几点，大部分谱峰是可以得到解释的。

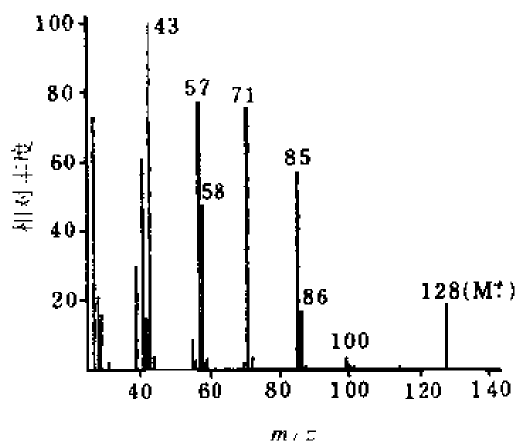


图 6.15　$CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2CH_2CH_3$ 的质谱

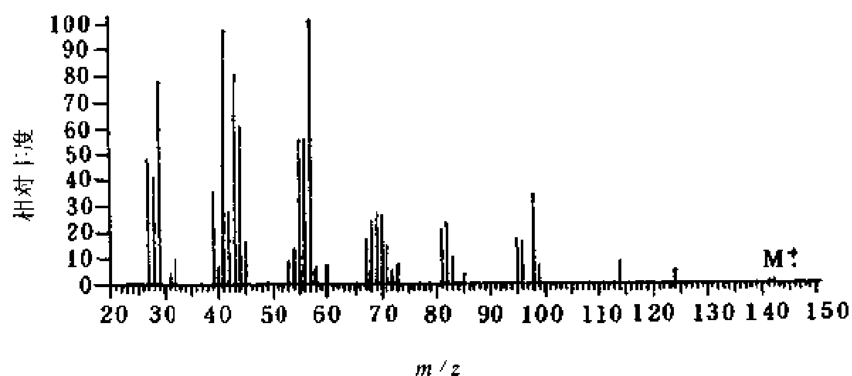


图 6.16　$CH_3\ (CH_2)_7CHO$ 的质谱

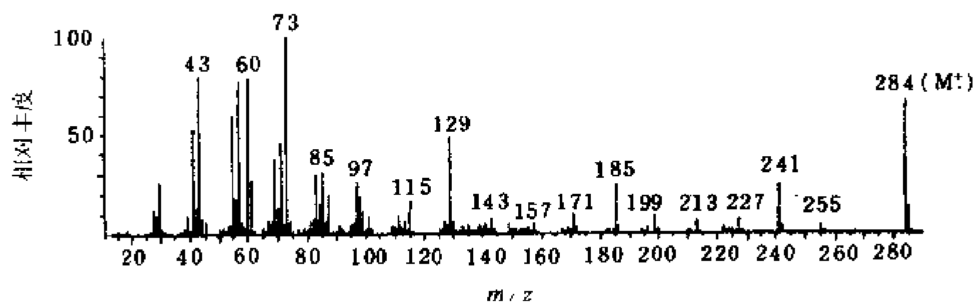


图 6.17　$n\text{-}C_{17}H_{35}\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$ 的质谱

6.3.5 烷基苯

烷基苯的质谱有下列特点：

①分子离子峰较强

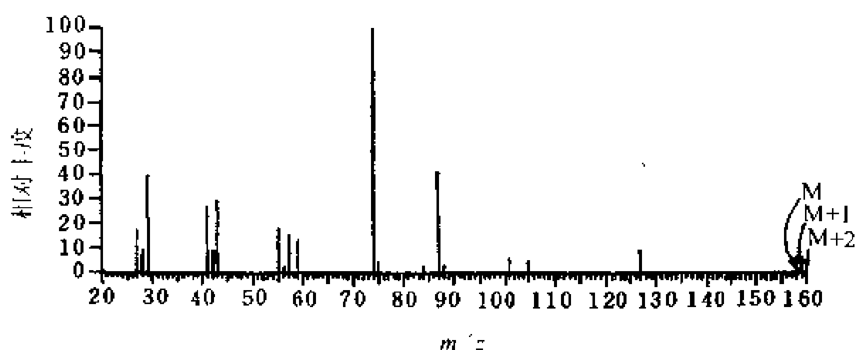


图 6.18 $CH_3(CH_2)_6\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3$ 的质谱

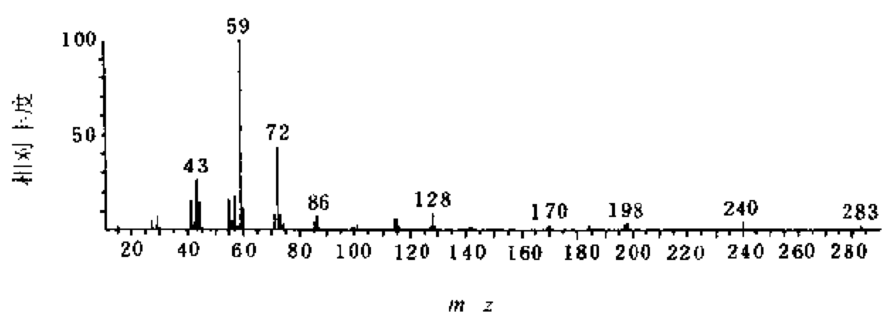
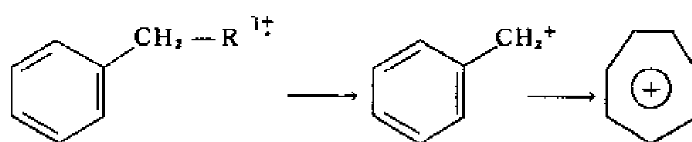


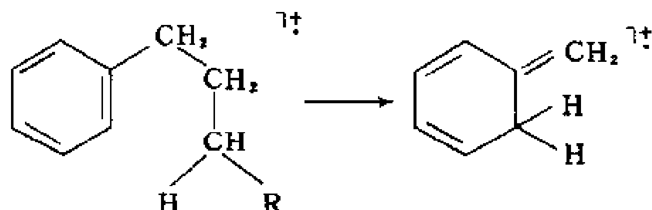
图 6.19 $n\text{-}C_{17}H_{35}\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2$ 的质谱

②简单断裂生成草鎓离子

当苯环连接 CH_2 时，m/z 91 的峰一般都较强。苯环连 CH 时也可见 m/z 91 的峰。



③McLafferty 重排



当相对苯环存在 γ 氢时，m/z 92 有相当强度。

④苯环碎片离子顺次失去 C_2H_2

$$m/z\ 91 \longrightarrow m/z\ 65 \longrightarrow m/z\ 39$$

$$m/z\ 77 \longrightarrow m/z\ 51\ (亚稳离子\ m^*:\ 33.8)$$

因此，化合物含苯环时，一般可见 m/z 39、51、65、77 等峰。见图 6.20。

多环芳烃与烷基苯相似，其分子离子峰更强。

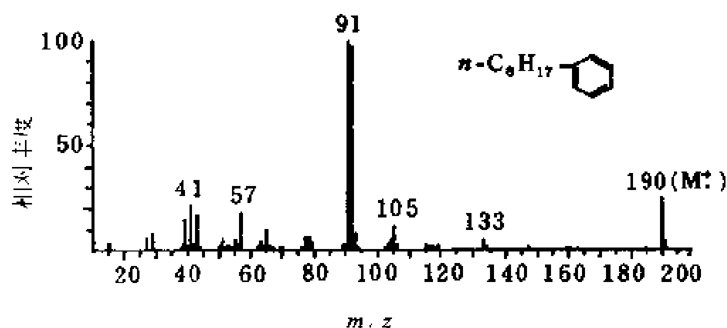


图 6.20　正辛基苯质谱

6.3.6　杂原子取代的芳香族化合物

杂原子取代的芳香族化合物的质谱可从下面三种情况来分析：

1. 取代基在侧链上

即取代基不直接连苯环，对此可按脂肪族化合物的规则进行讨论。其质谱为取代侧链产生的离子及烷基苯产生的离子的加和，图 6.21 是一例。

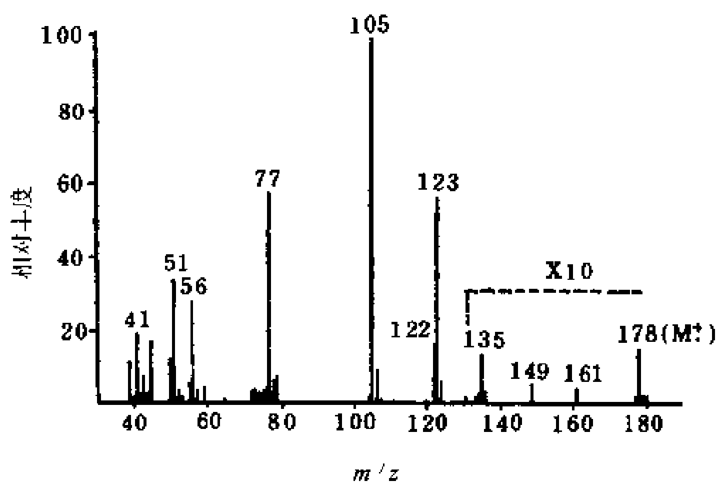


图 6.21　$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-(CH_2)_3-CH_3$ 的质谱

2. 杂原子直接连到苯环上

最经常发生的质谱反应是脱掉中性碎片，其中多数是重排反应。表 6.4 列出了苯环的常见取代基及其掉下的中性碎片。简单断裂掉下的碎片标注在括号中。

表 6.4　苯环衍生物重排反应丢失的中性碎片[G3]

取　代　基	掉下的中性碎片
$—NO_2$	NO, CO, (NO_2)
$—NH_2$	HCN
$—NHCOCH_3$	C_2H_2O, HCN
—CN	HCN
—F	C_2H_2
$—OCH_3$	CH_2O、CHO (CH_3)
—OH	CO、CHO
—SH	CS、CHS (SH)
$—SCH_3$	CS、CH_2S、SH (CH_3)

3. 多取代

当两个基团处于邻位时，常有邻位效应，由此常可区别于间、对位异构体，请参阅6.3.3。

当两个基团为间、对位时，大体可按表 6.4 预计主要碎裂倾向。

二取代苯环的质谱例子如图 6.22 及图 6.23 所示。

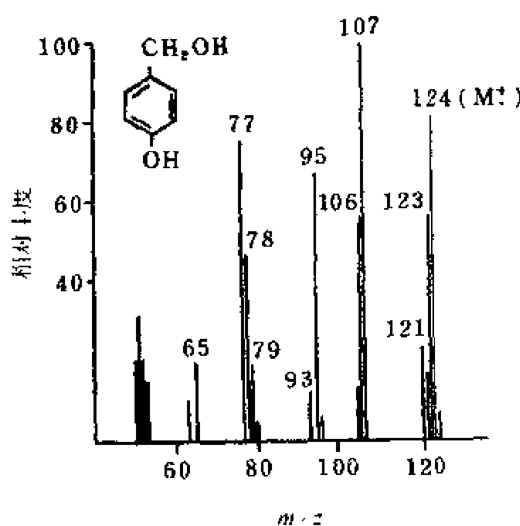


图 6.22

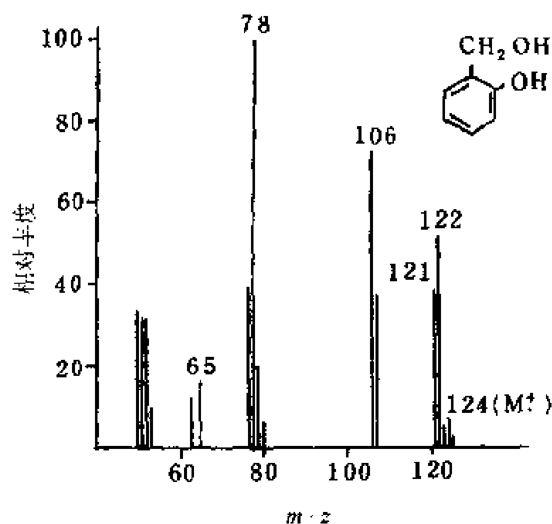


图 6.23

6.3.7　杂芳环及其衍生物

杂芳环衍生物如同芳环衍生物，分子离子峰较强。

常见杂芳环（吡啶、吡咯、呋喃、噻吩）本身的质谱因可失去含杂原子的碎片，最后产生 $C_3H_3^+$ m/z 39，和苯环的 m/z 39 碎片一致。吡啶环的碎片更近于苯环。五员杂芳环也产生包含杂原子的 $\overset{+\cdot}{X}$（三元环）碎片，X 代表 NH、O、S。

对于取代杂芳环的质谱，可类似于取代苯环那样加以分析，取代吡啶的质谱（图 6.24）是一个例子。

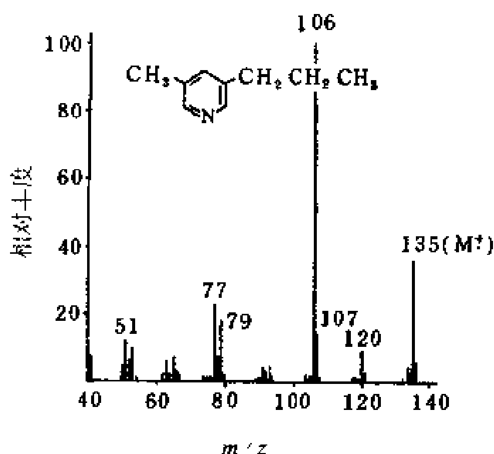


图 6.24

6.4 质谱图的解析

为鉴定未知物结构，需综合解析几种谱图。本书的主导思想更是以核磁共振谱图作为主要基础。本节阐述如何单独利用质谱图而推测未知物结构，其目的为怎样从质谱图中获取尽可能多的结构信息。由于只有质谱数据，因而或者研究对象比较简单，或者仅为几种可能结构的判断或结构的推测。

本节的讨论主要针对中、小分子的 EI 谱。这是因为虽然存在多种软电离技术，但经软电离所得的质谱主要包含关于分子量的信息，而有关组成基团及其连接顺序的结构信息是较少的，至少比 EI 谱少得多。因此作为用质谱推断未知物结构，我们主要还是根据 EI 谱。当某些软电离的质谱含有碎片离子峰时，我们可以用本节的知识去分析。

6.4.1 质谱图解析的方法和步骤

以下关于质谱图的解析方法和步骤供读者参考。

1）校核质谱谱峰的 m/z 值

这一点是针对老的扇形磁场质谱计的谱图说的。其质谱图的横坐标未标注 m/z 值。此时可以 m/z 18 的峰（水蒸汽总存在于系统中）作为计数起点，往上再数到 m/z 40 时，它应明显地低于两侧的 m/z 39，41 的峰。

2）分子离子峰的确定

请参阅 6.1.1。当 EI 谱上无分子离子峰时，应有软电离质谱的数据。

3）对质谱图作一总的浏览

从分子离子峰的强度、整个谱图碎片离子的多少、低质量端的碎片离子系列可对未知物的结构类型作出一定的推断。如芳香族化合物分子离子峰较强，碎片峰较少，低质量端有相应的碎片（m/z 39，51，65，77 等）。

4）分子式的确定

请参阅 6.1.6。

得出元素组成式之后即可计算出未知物的不饱和度。

5）研究重要的离子

①高质量端的离子

高质量端的离子的重要性远大于中、低质量范围的离子，因它与分子离子的关系较密切。无论其由简单断裂或重排产生，都反映该化合物的一些结构特征。

②重排离子

重排离子反映化合物的结构特征，其重要性大于简单断裂的离子，由重排离子推测结构是一条重要线索。

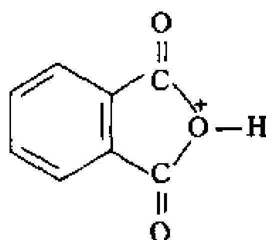
一般的重排离子均为奇电子离子，其质量数符合氮规则，由此可与简单断裂所产生的碎片离子相区别（6.2）。

③亚稳离子

由亚稳离子可找到母、子离子对，这对于推测结构很重要，由分子离子产生的亚稳离子更应引起重视。

④重要的特征性离子

重要的特征性离子反映化合物特征。如邻苯二甲酸酯类总产生强峰 m/z 149。



6）尽可能推测结构单元和分子结构

请参阅后面的例题。

7）对质谱的校核、指认

从所推出的结构式对质谱进行指认。质谱中的重要峰（基峰、高质量区的峰、重排离子峰、强峰）应得到合理解释，或至少其中大部分峰能得到合理解释，找到其归属。对质谱重要峰指认的完成方说明所推结构是正确的。

需要说明的是，对分子量小的、结构较简单的化合物，仅靠质谱数据有可能推出结构；对分子量较大的化合物，仅靠质谱数据是不能推出结构的，此时必须依靠几种谱图的综合分析。

6.4.2 例

例一：试由未知物质谱（图 6.25）推出其结构。

解：质谱图上最大质荷比的峰为 m/z 102，下一个质荷比的峰为 m/z 87，二者相差 15u，对应一个甲基，中性碎片的丢失是合理的，可初步确定 m/z 102 为分子离子峰。

该质谱分子离子峰弱，也未见苯环碎片，由此可知该未知物为脂肪族化合物。

从 m/z 31、45、73、87 的系列可知该化合物含氧且为醇、醚类型。由于质谱上无 M－18 等有关离子，因此未知物应为脂肪族醚类化合物。结合分子量 102 可推出未知物分子式为 $C_6H_{14}O$。

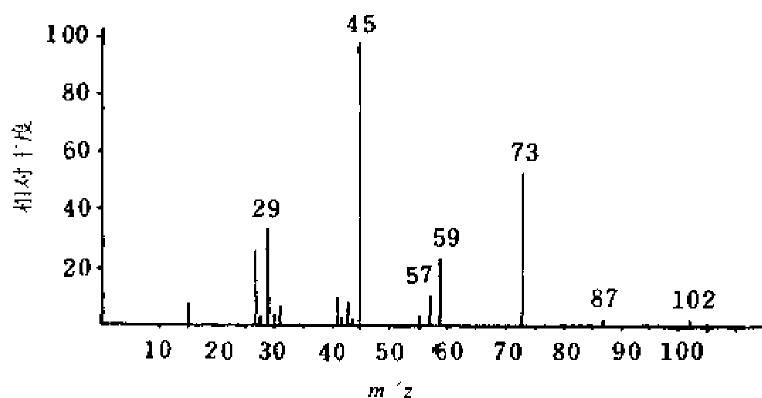
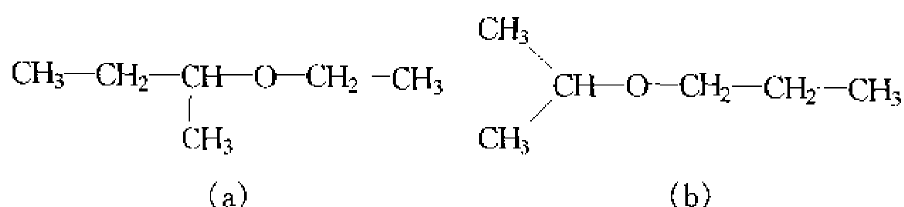


图 6.25

从高质量端 m/z 87 及强峰 m/z 73 可知化合物碎裂时失去甲基、乙基（剩下的含氧原子的部分为正离子）

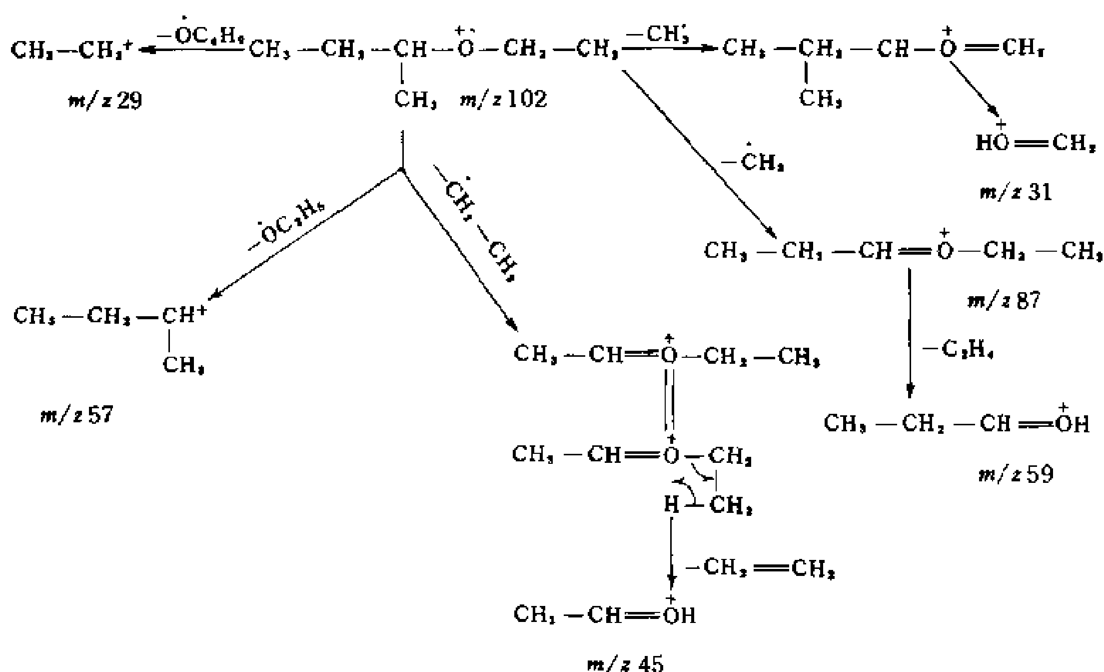
综合上面所述，未知物的可能结构有下列两种：



(a)　　　　　　　　　　(b)

m/z 59、45 分别对应 m/z 87、73 失 28u，可设想这是经四员环氢转移失去 C_2H_4 所致。由此看来，未知物结构式应为 (a)，它产生 m/z 59、45 的峰，质谱中可见。反之，若结构式为 (b)，经四员环氢转移将产生 m/z 45、31，而无 m/z 59，但质谱图有 m/z 59，而 m/z 31 很弱，因此结构式 (b) 可排除。

下面分析结构式 (a) 的主要碎裂途径：

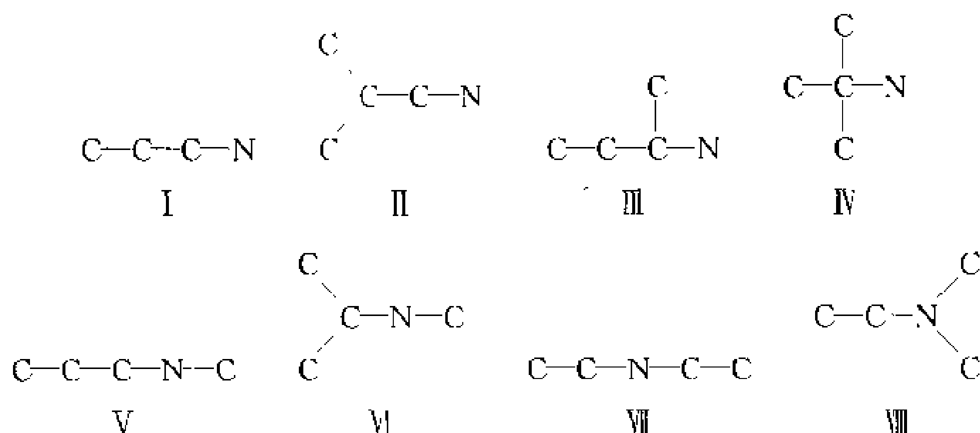


例二：未知物分子式为 $C_4H_{11}N$。今有七套质谱数据如下表所示，试推出相对应的未知物结构。

相对丰度

m/z	A	B	C	D	E	F	G
30	13.7	73.6	29.2	10.9	100	100	11.6
43	7.1	3.6	7.3	4.1	<2	<3	4.3
44	24.9	29.4	9.4	100	<2	<3	<1
58	100	100	100	10.7	<2	0	100
72	19.3	19.1	10.5	2.8	<2	<2	0
73	23.4	31.5	11.4	1.0	4.9	10.1	0

解：由于已知分子式，我们可以画出该分子式的全部异构体。为简略起见，我们仅画出 C 和 N 形成的骨架。异构体共有 8 个，用罗马字标出。



下面我们将异构体和质谱数据关联起来。

这个例子对于了解饱和杂原子的碎裂途径很有好处，可以说是对于质谱解析的逻辑思维的一个训练。

现在样品中的饱和杂原子为 N，因而在生成分子离子之后最易进行的碎裂是 N 的 α-C 原子的另一侧断裂：断掉—CH_3 或—C_2H_5，—C_3H_7，也可以掉下一个氢原子。这样，就生成了较稳定的偶电子离子。偶电子离子不能再丢失自由基而产生奇电子离子，因而只能是在满足条件时进行四员环重排，丢失小分子，仍生成偶电子离子。

由于现在分子量仅 73，故质谱图中的质量歧视效应不大。

我们先从基峰着手，然后再分析另外的重要质量数的峰。

从上列数据可知，基峰为 *m/z* 58 的有四个未知物：A，B，C 和 G。再从上列 8 个结构式来看，易于失去甲基而产生强的 *m/z* 58 峰的化合物有五个：Ⅲ，Ⅳ，Ⅵ，Ⅶ，Ⅷ。其中Ⅲ除产生 *m/z* 58 的峰之外，还会产生显著的 *m/z* 44 的峰，这与 A，B，C 和 G 的数据不符。因而只剩下Ⅳ，Ⅵ，Ⅶ和Ⅷ。

容易判断 IV 为 G。Ⅳ的分支程度最高，尤其是三个甲基均处于 N 的 α-C 的另一侧，均很易于失去。据此，其分子离子峰的强度应最低而 *m/z*58（M－CH_3）则很高，故应为 G。

剩下的 A，B，C 三套数据中，*m/z* 30 的峰的强度有很大的差异，这反映了它们

进行四员环重排的几率有很大的差别。

从Ⅶ的结构式可知，它可在右侧失去甲基，然后在左侧进行四员环重排；也可在左侧失去甲基继而在右侧进行四员环重排。因而Ⅶ进行四员环重排的几率最高，应具有最高的 m/z 30 的相对丰度，故判为 B。

Ⅵ可在右侧失去 H、产生 $M-1^{+}$，然后在左侧进行四员环重排。总之，它可以进行四员环重排，产生一定强度的 m/z 30 的离子，因而可知Ⅵ为 C。

从Ⅷ的结构式可知，它如果进行四员环重排（右边某个甲基失去 H，然后左边进行四员环重排），产生 m/z 44 的离子。现在 A 的数据，m/z 44 的相对丰度为 24.9，m/z 30的相对丰度则为一较低数值 13.7，与上面的分析是一致的，故可对应Ⅷ为 A。

下面分析基峰为 m/z 44 的异构体。从数据表来看，仅D一个。从结构式来分析，易于产生 m/z 44 的化合物有Ⅲ，Ⅴ两个（N 的 α-C 的一侧失 C_2H_5）。由于 D 的数据中，除 m/z 44 的基峰之外，尚有一定强度的 m/z 58，而Ⅴ是不易失去甲基的，因而 D 应为Ⅲ。

上列数据表中，仅余 E，F。它们均以基峰是 m/z 30 为特征。从所列结构式来看，也只剩下Ⅰ，Ⅱ，它们都产生 m/z 30 的强峰，是与之对应的。由于Ⅱ具有甲基分支，分子离子峰强度会低些，据此Ⅱ指认为 E，Ⅰ指认为 F。

例三：试由质谱（图 6.26）推出该未知化合物结构。

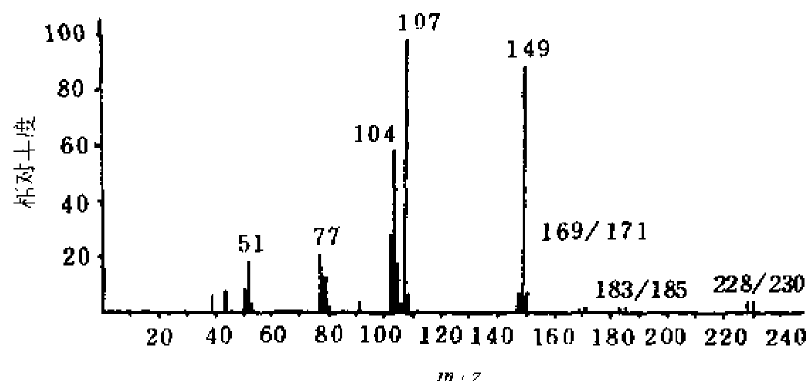


图 6.26

解：从该图可看出 m/z 228 满足分子离子峰的各项条件，可考虑它为分子离子峰。

由 m/z 228、230；183、185；169、171 几乎等高的峰强度比可知该化合物含一个 Br。

m/z 149 是分子离子峰失去溴原子后的碎片离子，由 m/z 149 与 150 的强度比可估算出该化合物不多于十个碳原子，但进一步推出元素组成式还有困难。

从 m/z 77、51、39 可知该化合物含苯环。

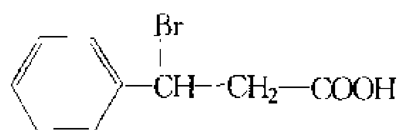
从存在 m/z 91，但强度不大可知苯环被碳原子取代而并非 CH_2 基团。

m/z 183 为 M－45，m/z 169 为 M－45－14，45 与 59u 很可能对应羧基—COOH 和—CH_2—COOH。

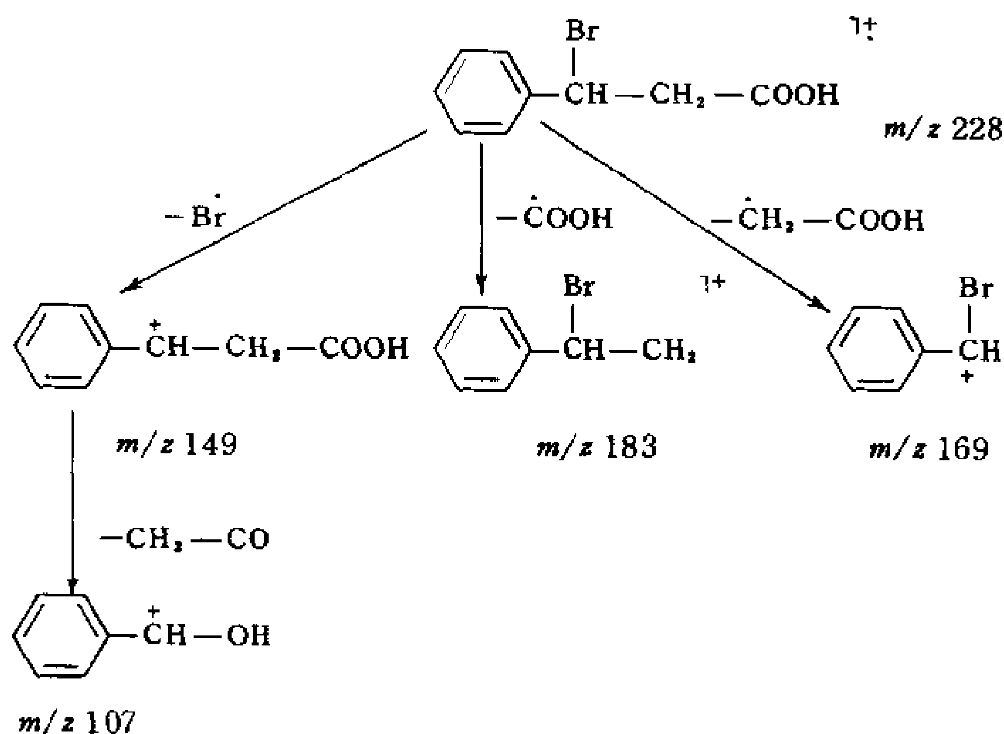
现有结构单元：



加起来共 227 质量单位，因此可推出苯环上取代的为 CH，即该化合物结构为：



其主要碎化途径如下：



例四：某未知物质谱如图 6.27 所示。高质量端各峰的相对强度为：

m/z	222	223	224
相对强度	3.0	0.4	0.04

试推出该未知物结构。

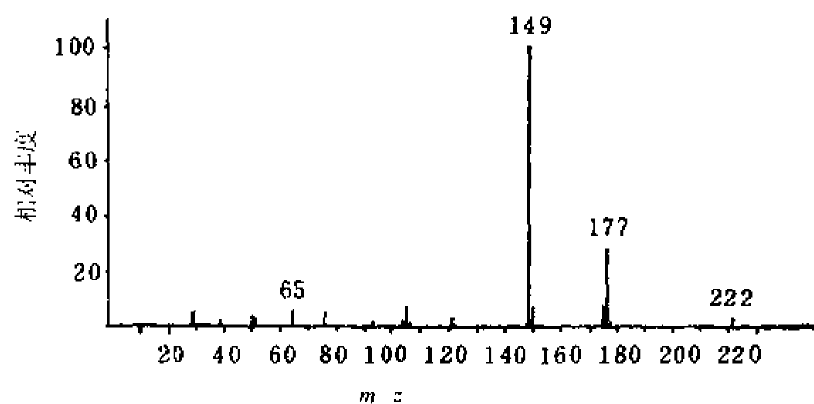


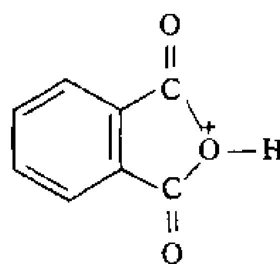
图 6.27

解：读者可自行分析 m/z 222 符合分子离子峰的各项条件。

从分子离子的同位素峰组相对强度可以看到该化合物不含 S、Cl、Br，并可算出该化合物含有 12 个碳原子，剩余的质量应考虑 4 个氧原子，所以，该化合物元素组成式为 $C_{12}H_{14}O_4$，由此算出其不饱和度为 6。

从不饱和度，从苯环碎片（m/z 77、65、39 等）以及该质谱较少的碎片离子可看出该化合物含苯环。

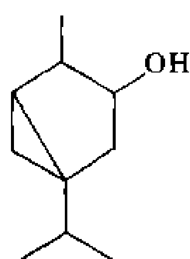
解这个题的关键在于 m/z 149，这是邻苯二甲酸酯的特征峰，它总是这类化合物的基峰，其结构如右所示：



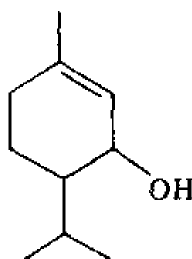
既确定了化合物为邻苯二甲酸酯（它广泛存在于塑料中用作增塑剂），从分子量 222 可知该化合物为邻苯二甲酸二乙酯。

例五：今有下列三个化合物及三套质谱数据（标注出了 $M^{+\cdot}$ 峰的强度及最强的五峰），试指出其对应关系，并说明理由。

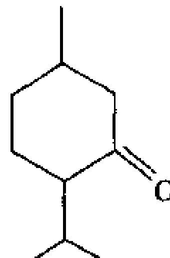
$M^{+\cdot}$（强度%）	基峰 m/z	第二强峰 m/z	第三强峰 m/z	第四强峰 m/z	第五强峰 m/z
1　154（12.8）	84	139	93	83	41
2　154（0）	121	93	95	43	136
3　154（24.4）	112	69	41	53	139



A



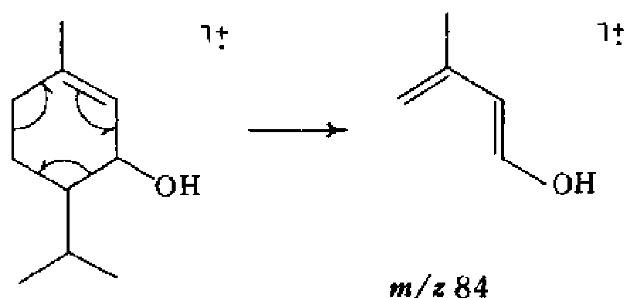
B



C

解：

1 对应 B：



m/z 84

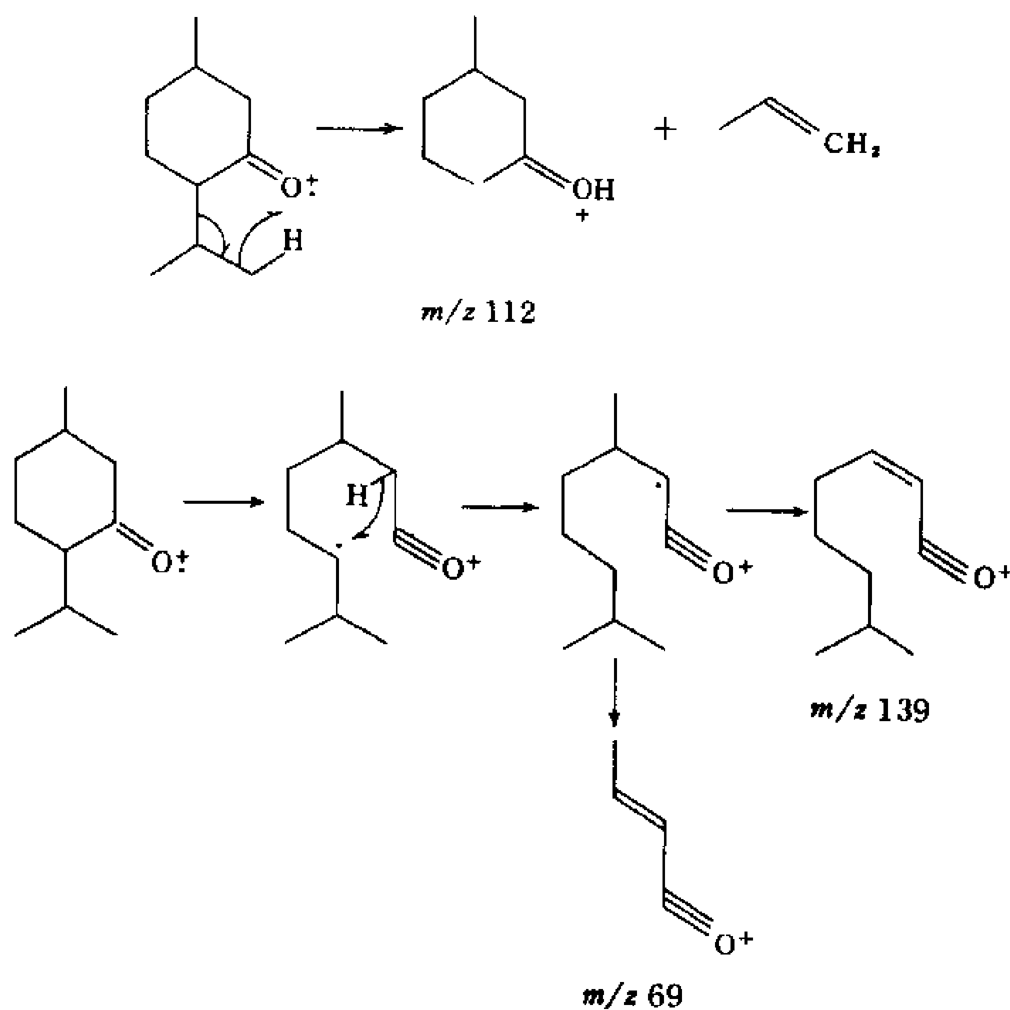
产生基峰 m/z 84。从结构式也可知 $M^{+\cdot}$ 具有一定强度。

2 对应 A

分子离子不稳定，分子离子峰强度为零。$M-H_2O-CH_3$ 产生基峰，$M-H_2O-C_3H_7$（环外支链）产生 m/z 93。

3 对应 C

因酮类化合物分子离子较醇类化合物的强，在 A、B 和 C 中，C 的分子离子峰强度最大。另外，



例六：试解释图 6.28 所示质谱。

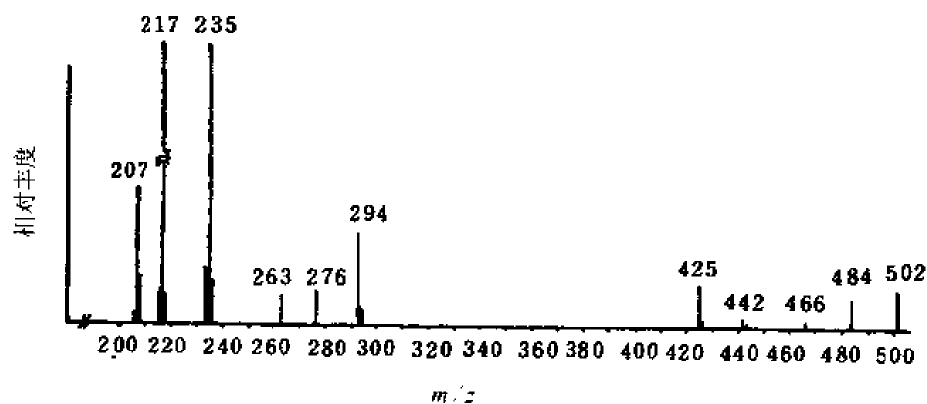
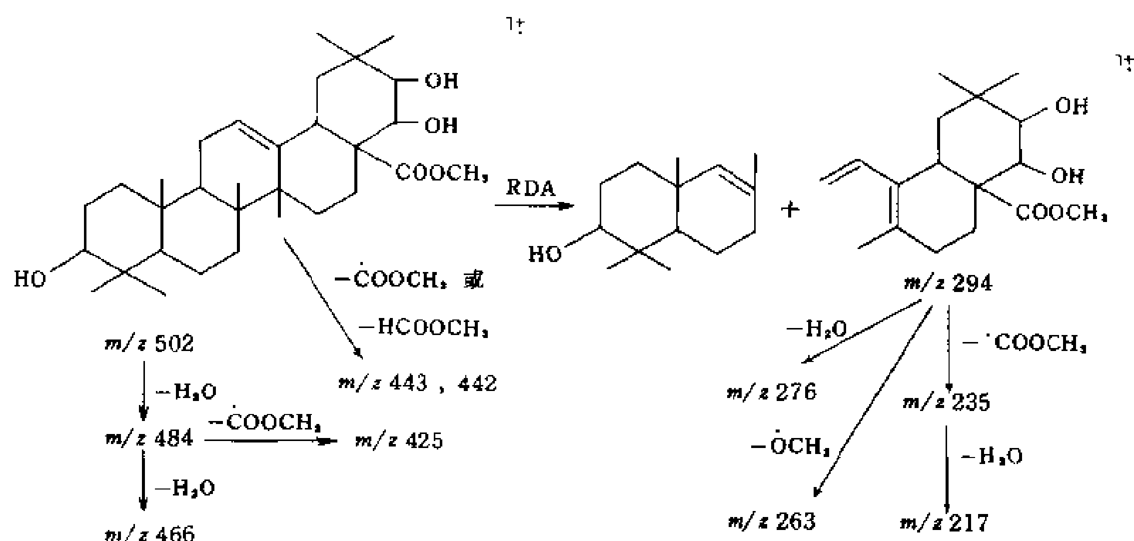
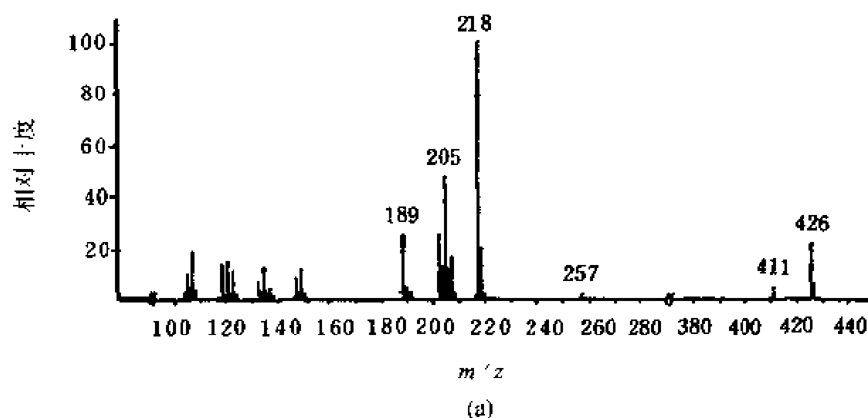


图 6.28

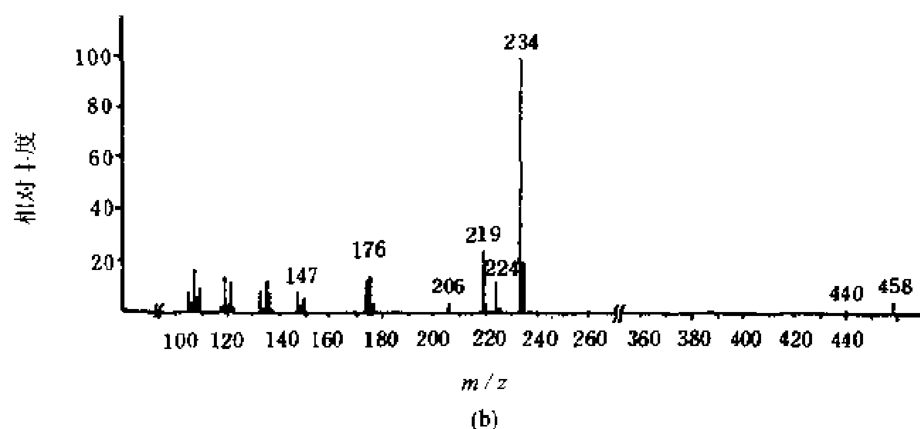
解：该化合物的主要碎化途径如下图所示



例七：一个已知结构的三萜烯衍生物的质谱如图 6.29（a）所示，现有另一未知结构的三萜烯衍生物质谱如图 6.29（b）所示，试从二质谱的对比找出未知物的结构信息。



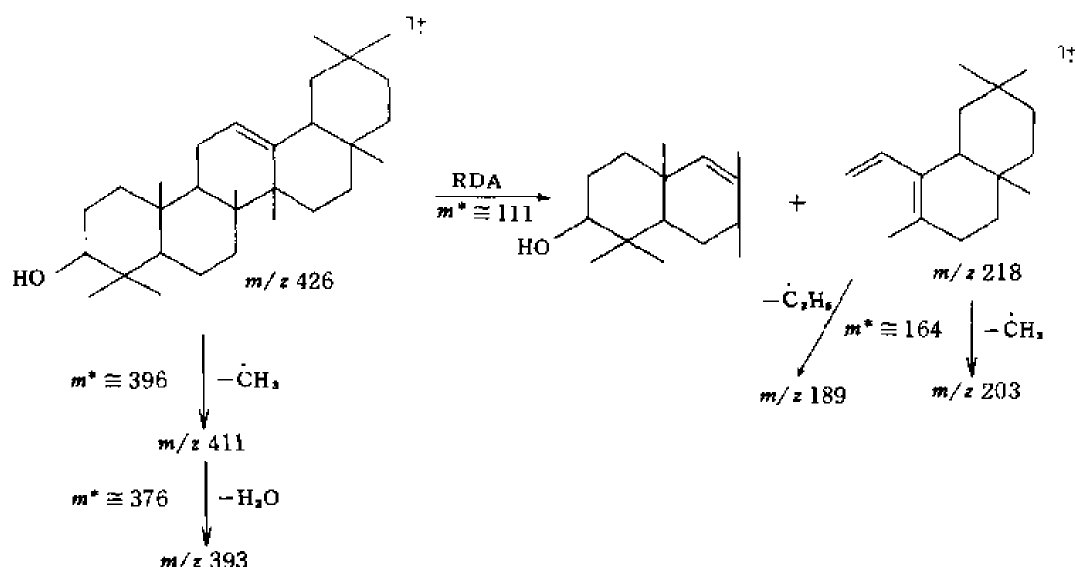
(a)



(b)

图 6.29

解：已知的三萜烯衍生物主要碎化途径如下：



从图 6.29（b）可见分子离子峰为 m/z 458，与已知物相比，多了 32u，可知多两个氧原子。

图 6.29（b）的基峰为 m/z 234，与图 6.29（a）的基峰相比大 16u，由此可知两个三萜烯衍生物双键的位置相同，若未知物中双键位置不同于已知物，RDA 的碎片会有较大的差别，但 m/z 234 与 m/z 218 差 16，可推测在原 m/z 218 碎片中需补加一取代羟基，另一侧中性碎片也应有一羟基取代（未知化合物多了两个氧原子）。这种推断方法称为质量位移法。

事实上，未知物的二羟基分别加于已知物结构式左、右两端的环（A 及 E 环）上。

例八：由图 6.30 质谱决定该肽类化合物氨基酸的连接序列。

解：为便于样品的汽化，该化合物在作质谱之前先经过乙酰化再和碘甲烷反应 在这样的反应条件下，伯胺基—NH_2 成了 $CH_3—\dot{N}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3$ ，仲胺—NH 变成了 $\overset{|}{—N}—CH_3$ ，—OH 变成了—OCH_3。

分析该质谱，分子离子峰为 m/z 1082，重要的峰为 m/z 91、114、121、134、161、231、275、436、627、756。

先考虑第一个氨基酸残基的碎片，这应在 m/z 114、121、134 中挑选，为此，应该把各种氨基酸残基在上述反应后的质量数进行计算并考虑在裂解时，连接两氨基酸的酰胺键将断开。

甘氨酸正好符合 m/z 114，它的分子式为：$H_2N—CH_2—COOH$ 。它与下一个氨基酸联接之后的残基为：$H_2N—CH_2—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\vdots$ 。在上述反应条件下，该残基的结构为：

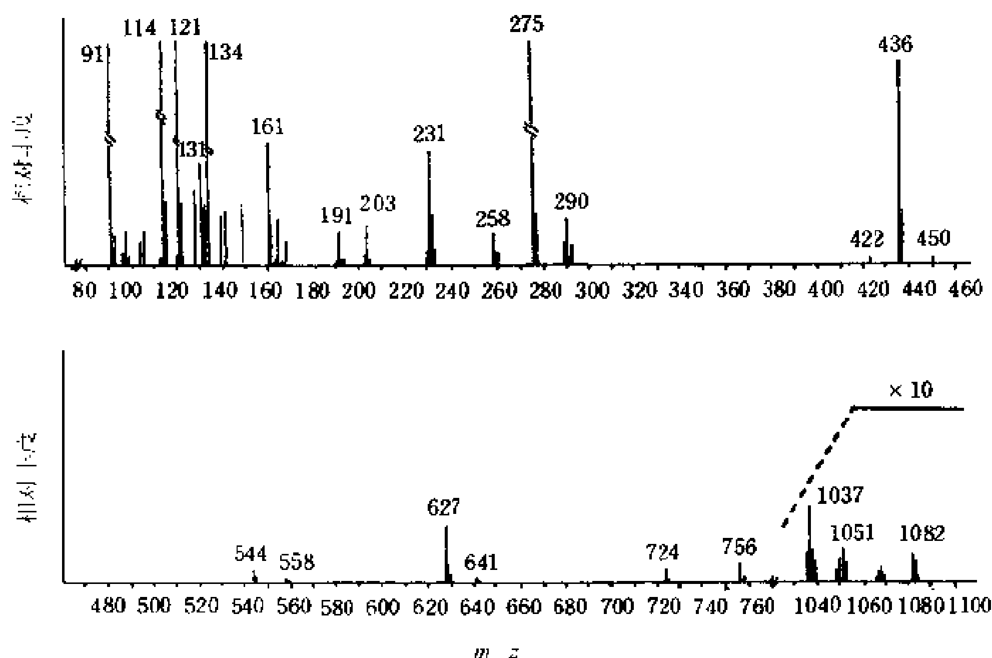
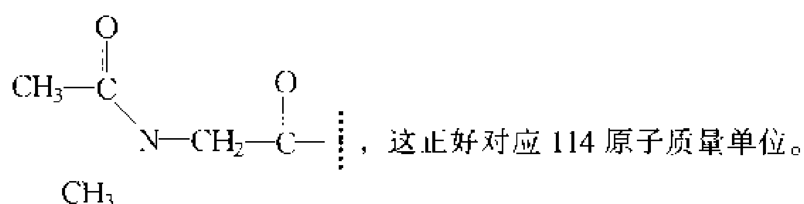
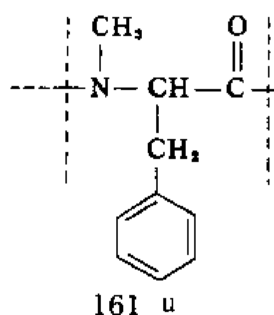


图 6.30

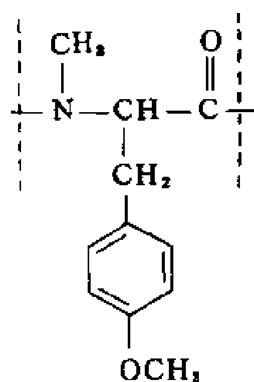
，这正好对应 114 原子质量单位。

现在考虑第二个氨基酸残基，m/z 114 后面较强的峰为 m/z 161、231、275 m/z 161 与 m/z 114 之差太小，这中间不可能有一个氨基酸残基。m/z 231 与 m/z 114 之差为 117u，找不到相应的氨基酸。m/z 275 与 m/z 114 之差为 161。这正好对应着反应后的苯基丙氨酸残基：



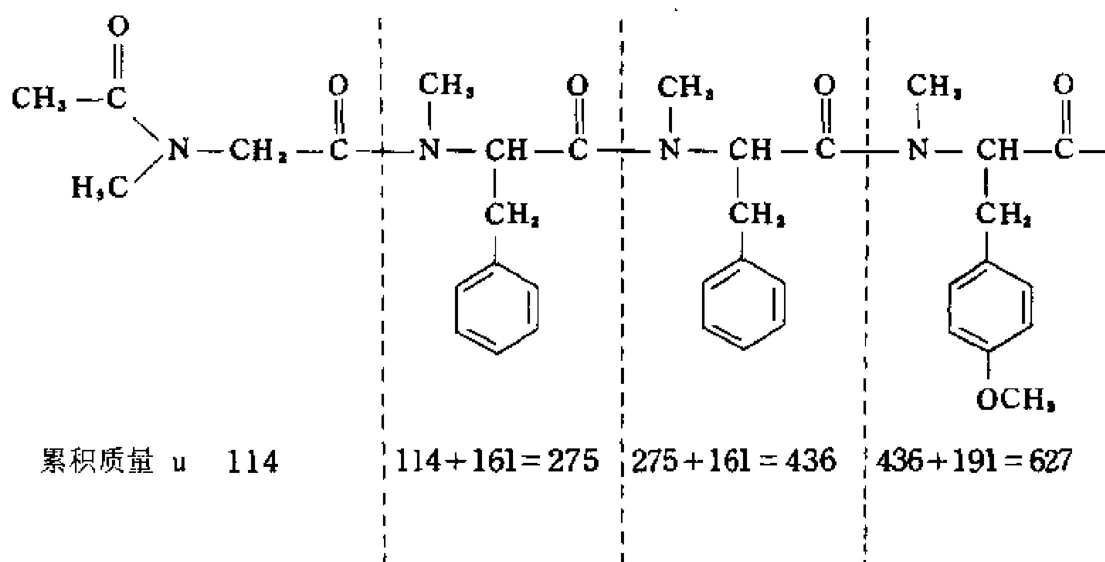
m/z 275 之后的较强的峰为 m/z 436，二者之差仍为 161u，即苯基丙氨酸残基之后仍为苯基丙氨酸残基。

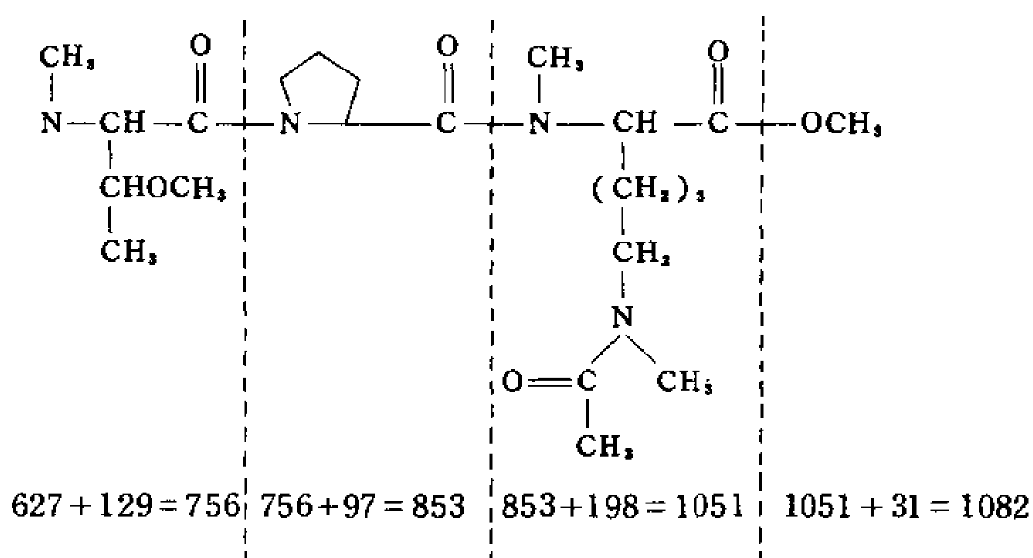
m/z 436 之后的强峰为 m/z 627，二者之差为 191u，它对应反应之后的酪氨酸残基：



191 u

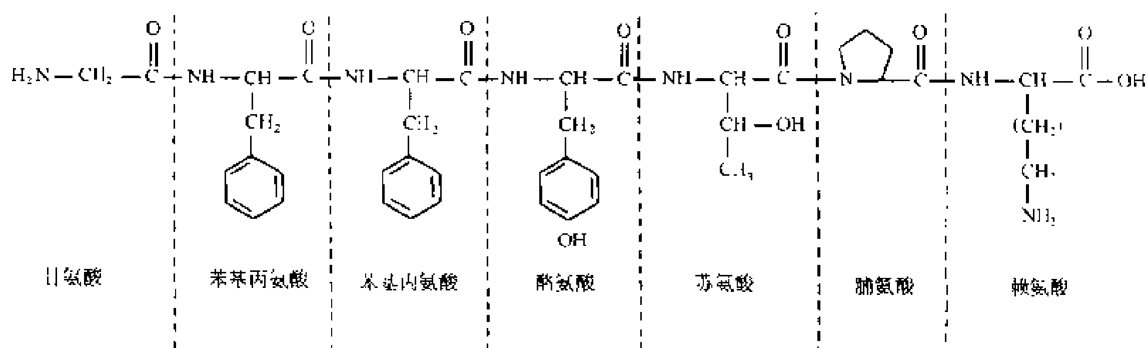
按此类推，可找出反应后的该肽类化合物为





注：脯氨酸处断裂的碎片常不能看到。

反应前的肽类化合物结构为：



由于缺乏亚稳离子的证实，此结果仅具有参考意义，反之，如用（时间上的）多级串联质谱，则可得到确切结论。

6.5 质谱图的计算机检索

现在商售的质谱仪器都配有计算机系统，其目的为控制仪器的运行，采样及存储，质谱图检索。在作完质谱测定之后，计算机系统即将新得的未知物质谱图与谱库的几万张已知物的质谱图进行对比，找出谱库中与之最接近的若干谱图作为检索结果，并给以数字化的定量估计。当有较好的质谱测定条件（如 GC-MS 的分离好，未知物有足够的离子强度等），谱库又有相应的化合物的质谱图时，检索所得的结果好（接近于 100% 或 1000‰），结果的可信度是高的。当检索结果不好时，它至少也给出关于未知物结构的一些启迪，有助于最后结构的推断。

目前质谱图检索有三套方法：Finnigan 等公司的 INCOS 方法，Varian，VG 等公司的 NIST 方法和 HP 等公司的 PBM 方法，各自有一定的运行和计算方法。从原理上考虑，前面两种计算方法是相近的。

不管是哪种方法，首先都要把未知物质谱进行简化，已知谱也要简化，这样才便于快速地相互比较，计算机的内存也不至于过大，以后进行定量计算。

先看 INCOS 方法[3]，其数学模型很直观。

谱图检索的步骤如下：

1）首先简化未知化合物的质谱

①把 m/z 33 以下的峰除去（杂质对低质量区干扰大）。

②把各峰的强度 I 更换为$\sqrt{mI}$（m 为该碎片峰的质量数）。

③在进行上述加权后，选出谱图中 16 个最强峰。

④由两个通道删去相对弱的峰：第一通道滤去噪声，在每 100u 中选出一定数目的峰；第二通道在每个峰簇中选出最强峰，在通过两个通道之后，如果③中选出的 16 个最强峰被删去，将补回。

2）被简化的未知物质谱图的检索

首先进行预检索（快速检索）。按所要求的分子量的范围选出相应的已知物质谱。以后依次把各已知谱的 8 个最强峰和经上述步骤选出的未知谱的强峰进行比较，已知谱

至少应有一定数目(小于等于8)的强峰和未知谱的强峰是相符的,由此选出若干已知谱。

预检索之后进行主检索，即把未知谱和通过预检索选出的一定数目的已知谱进行比较。比较时，按各自所有峰的总强度进行总的强度校正（global normalization）。考虑到在色谱峰取样点的不同将有不同的质量歧视效应；离子源内的温度、电离电压也将对质谱有影响；已知谱与未知谱比较时，前者将再作局部修正（local normalization），即将已知谱的某一质荷比区域的峰的强度乘以一个因子，因子为2至$\frac{1}{2}$。

3）纯度、配合系数（FIT）、反配合系数（reverse FIT，RFIT）的计算

这些计算属于主检索的内容，是检索的核心，故详细讨论如下。

计算的基本出发点如下。质谱的每种重要的（经谱图简化后留下的）碎片离子（它们有自己的质量数）均构成多维空间的一维（各沿多维坐标系的一个坐标轴）。质谱中，任一选出的重要的碎片离子加权后的强度$\sqrt{mI}$决定了相应的坐标轴上分矢量的大小。质谱包含若干种重要的离子，每种重要离子又有其权重的强度。这样，由这些分矢量就合成出一个多维空间的合矢量。一个质谱就由多维空间的一个合矢量来描述。未知质谱和已知质谱的相似性则取决于这两个合矢量的符合程度。

为进行有关计算，需定义下列函数：

$$\text{UTOTAL} = \Sigma U(m) \cdot U(m) \tag{6-15}$$

式中$U(m)$为经简化的、质量加权的未知谱谱线强度的平方根；UTOTAL为简化后的、质量加权的未知谱的总离子流。

$$\text{LTOTAL} = \Sigma L(m) \cdot L(m) \tag{6-16}$$

式中各项定义与式(6.15)相似,也进行了强度的加权修正,但上式是对已知谱而言的。

根据前述的两个定义，有：

$$\text{ULTOTAL} = \Sigma U(m) \cdot L(m) \tag{6-17}$$

它是$\boldsymbol{U}$、$\boldsymbol{L}$对应的分矢量点积之和。

定义：纯度$(\boldsymbol{U}\cdot\boldsymbol{L}) = 1000\cos^2\theta$ (6-18)

θ为$\boldsymbol{U}$与$\boldsymbol{L}$之间的夹角。由矢量运算可知：

$$纯度(\boldsymbol{U}\cdot\boldsymbol{L}) = 1000\,\frac{(\text{ULTOTAL})^2}{(\text{UTOTAL})(\text{LTOTAL})} \tag{6-19}$$

纯度表示两个谱（未知谱和已知谱）的符合程度，如果两个谱完全一样，$\boldsymbol{U}$和$\boldsymbol{L}$重合，纯度值为1000。

配合系数FIT表示已知谱被未知谱包含的程度，其运算过程相当于用已知谱去与未知谱进行比较。FIT＝1000表示（简化后的）已知谱的所有峰均包含在未知谱中，且峰之间强度比例相同。由上所述，在计算FIT时，未知谱只取和已知谱共同存在的分量，以$(\text{UTOTAL})'$表示。

$$\text{FIT} = 1000\cdot\frac{(\text{ULTOTAL})^2}{(\text{UTOTAL})'(\text{LTOTAL})} \tag{6-20}$$

配合系数为1000而纯度不为1000表示未知谱样品不纯，即样品除含有和已知谱对应的化合物之外还有别的化合物。

反配合系数RFIT表示未知谱被包含在已知谱中的程度，其运算过程相当于用未知谱去与已知谱进行比较。在计算RFIT时，已知谱只取与未知谱共同存在的分量，以

(LTOTAL)′表示。

$$\text{RFIT} = 1000\,\frac{(\text{ULTOTAL})^2}{(\text{UTOTAL})(\text{LTOTAL})'} \tag{6-21}$$

可以看出，三个计算式中的分子都是一样的。

为能直观的了解这些计算，假设有下列一组数据：

m/z	强度（未知谱）	强度（已知谱）
43	100	144
57	100	225
81	100	0

为简化，各峰未加$\sqrt{m}$权重。

以 $\boldsymbol{U}$ 表示未知谱，$\boldsymbol{U}=$（10，10，10）

以 $\boldsymbol{L}$ 表示已知谱，$\boldsymbol{L}=$（12，15，0）

把上述数据用图来表示即是图 6.31。

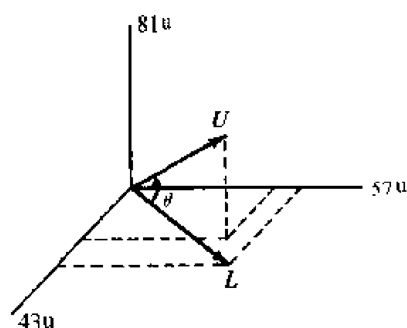


图 6.31　多维矢量空间中的已知谱和未知谱

一般在预检索时，总要选出几个化合物，然后对每个化合物都要进行纯度、配合、反配合系数的计算。现在则只取一组“已知谱”数据进行有关的计算。

$$\begin{aligned}\text{PURITY} &= 1000\cdot\frac{(\text{ULTOTAL})^2}{(\text{UTOTAL})\ (\text{LTOTAL})}\\ &= 1000\cdot\frac{(10\times12+10\times15+10\times0)^2}{(10\times10+10\times10+10\times10)\ (12\times12+15\times15+0\times0)}\\ &= 659\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{FIT} &= 1000\cdot\frac{(\text{ULTOTAL})^2}{(\text{UTOTAL})'\ (\text{LTOTAL})}\\ &= 1000\cdot\frac{(10\times12+10\times15+10\times0)^2}{(10^2+10^2)\ (12^2+15^2)}\\ &= 988\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{RFIT} &= 1000\cdot\frac{(\text{ULTOTAL})^2}{(\text{UTOTAL})\ (\text{LTOTAL})'}\\ &= 1000\cdot\frac{(10\times12+10\times15+10\times0)^2}{(10^2+10^2+10^2)\ (12^2+15^2)}\\ &= 659\end{aligned}$$

从上述计算可知，FIT，RFIT，PURITY 的数值定量地反映了未知物质谱和计算机从谱库中选出的（几个）已知物质谱的符合程度。这些数值越高，表示未知谱与已知谱相符合的可能性越大。若某已知物质谱的 FIT，RFIT，PURITY 的数值均接近 1000（实际上 RFIT 及 PURITY 数值很难接近 1000），我们可以认为该已知物结构很可能即为未知物结构（仅用质谱数据不能作出完全的判断）。从谱图解析的历史来看，计算机检索以定量的数据反映两个谱图的符合程度，这是重要的一步。

NIST 方法和 INCOS 方法是相近的，总体上都是多维矢量的思路。首先也是按照一定的方法进行预检索，然后是匹配因子（match factor，MF）的计算。MF 和纯度相对应，计算式同（6-19）。NIST 方法还可对结构单元（substructure）作出一定的推

断[4]。

下面介绍 PBM 方法[5,6]。

PBM 是 probability based matching 的缩写，即概率基础的匹配之意。它是建立在概率理论的“乘法原则”基础上的。设质荷比为 m_1 的峰强为 i_1，质荷比为 m_2 的峰强为 i_2，它们出现的概率分别为 p_1 和 p_2，则两峰同时出现的概率则为 $p_1 \times p_2$。从对数（logarithm）的表现形式来讲则是相加，这正是下面（6-22）和（6-23）式的基础。

对 PBM 方法来说，最重要的是可信度系数（confidence index）K 的计算。K 的物理意义可以解释为：对一个可信度系数为 K 的检索，其可能出错的概率为 $1/2^K$。

PBM 是一种反向检索（reverse research），也即是用一个个已知谱来与未知谱比较。按质荷比的数值及相对丰度，选出若干个与未知谱最近似的已知谱。每个已知谱选出相等数目的谱峰（参考峰），设第 i 个参考峰的 K 值为 k_i，有：

$$K = \sum k_i \qquad (6\text{-}22)$$

式中表示对同一已知谱中所选出的所有（总数是限定的）参考峰 k 值之和，也就是这张已知谱的总可信度。检索结果即是列出 K 值最高的若干已知谱。

因此，PBM 的检索的核心为 k_i 的计算。其计算式为：

$$k_i = (U_i - A_i - D + W_i) \qquad (6\text{-}23)$$

式中　k_i 为第 i 个峰的可信度系数；

U_i 为第 i 个峰的独特性项（uniqueness）；

A_i 为第 i 个峰的丰度（abundance）因子；

D 为稀释因子（dilution factor）；

W_i 为第 i 个峰的窗口容许项（window tolerance）。

在选取参考峰时，要尽可能选 k_i 大的。

下面就上述几项作一说明。

U_i 是最重要的一项，它表明某种质荷比的离子作为该质谱图表征的量度。越是常见的离子，其 U_i 值就越低。反之，越是不常见的离子，越具有质谱的特征性，其 U_i 值越高。另外，总的说来，m/z 值升大，将使 U_i 增大，这和上面的精神也是一致的。

A_i 是 U_i 的修正项，当所选的参考峰丰度小时，要相应地减少其 k_i 值，因而在选取参考峰时既要考虑选有特征的、高质量的峰，也要考虑选取丰度高的峰。

当存在另外的组份时，我们面对的是混合物的质谱。此时需用 D 值，降低 k_i。对于纯物质，或含量超过 50%，则 D 为零。

W_i 是参考谱和未知谱相应峰的丰度是否一致的修正项。注意其符号为正，因而二者丰度的差别小时，W_i 较大，即较大地增加了可信度。反之，当二者丰度相差大时，W_i 值则较小。

以 K 值为基础，再结合别的参数，最后计算出匹配品质（match quality），作为检索结果，并以百分数的形式给出，反映未知谱被正确鉴定为参考谱的概率。

不论采用何种检索系统，最后结果总要经过谱图解析者的最后判断。首先，检索方法总会存在一定缺点，未知物谱图中某一、两种离子的存在，可能就对未知物结构确定了一个重要的范围，而任何检索系统不可能对某一、两种离子加以特别的重视。其次要

考虑诸多复杂因素，如谱库中未含对应化合物谱图，EI 谱要结合软电离的谱图分析等。因此，不断提高对质谱图的解析能力是我们面临的、不可替代的任务。

综合参考文献

[G1] F.W. McLafferty, F. Turcek, Interpretation of Mass Spectra, 4th Ed. University Science Books, Mill Valley, 1994

[G2] R.M. Silverstein G. C. Bassler, T. C. Morill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th Ed John Wiley&Sons, Inc , 1991

[G3] M.E. Rose, R. A. W. Johnstone, Mass Spectrometry for Chemists and Biochemists, Cambridge, University Press, 1982

参 考 文 献

[1] B.Asamoto, ed., FT-ICR/MS: Analytical Applications of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Chapter 7, VCH Publishers Inc , 1991

[2] A.N. Tyler, E. Clayton, et al., Anal. Chem., 68, 3561—3569 (1996)

[3] S.Sokolow, J. Karnofsky, et al., Finnigan Application Report, 2 (1978)

[4] S.E. Stein, J. Am. Soc. Mass Spetrom., 6, 644—655 (1995)

[5] G.M. Pesyna, R. Venkataraghavan et al , Anal. Chem., 48, 1362—1368 (1976)

[6] F.W. McLafferty, R. H. Hertel et al , Org. Mass Spectrm., 9, 690—702 (1974)

第七章　红外光谱和拉曼光谱

本章讨论有机分子的振动光谱，包括红外吸收光谱和拉曼散射光谱。无论从仪器的普及程度还是从数据和谱图的积累来看，红外光谱都占据更重要的地位。因此，本章将着重讨论红外光谱，只在最后一节讨论拉曼光谱。

50 年代初期，商品红外光谱仪问世，红外光谱法得以开展，揭开了有机物结构鉴定的新篇章。到 50 年代末期已积累了丰富的红外光谱数据，至 70 年代中期，红外光谱法一直是有机化合物结构鉴定的最重要的方法。近十年来，傅里叶变换红外光谱仪的问世以及一些新技术（如发射光谱、光声光谱、色-红联用等）的出现，使红外光谱得到更加广泛的应用。

红外光谱法的广泛应用是由于它有下列优点：

①任何气态、液态、固态样品均可进行红外光谱测定。这是核磁、质谱、紫外等方法所不及的。固体样品可加溴化钾晶体共同研碎压片或加石蜡油调糊进行测定；对不透光的样品可作反射光谱测定。液体样品可直接在结晶盐片上涂膜或用适当溶剂配制成溶液装入液体池而测定。气体或蒸汽则用气体吸收池直接测定。

②每种化合物均有红外吸收，由有机化合物的红外光谱可得到丰富的信息。一般有机物的红外光谱至少有十几个吸收峰。官能团区的吸收显示了化合物中存在的官能团，而指纹区的吸收则对化合物结构鉴定提供了可靠的依据。

③常规红外光谱仪价格低廉（与核磁、质谱相比），易于购置。

④样品用量少。高级的红外光谱仪用样量可减少到微克数量级。

⑤针对特殊样品的测试要求，发展了多种测量技术，如光声光谱（PAS）、衰减全反射光谱（ATR），漫反射，红外显微镜等。

7.1　红外谱图基本知识

7.1.1　波长和波数

电磁波的传播可用（7-1）式描述：

$$C = \nu\lambda \tag{7-1}$$

式中　C 为电磁波传播的速度，即光速 2.9979×10^{10} cm/s；

ν 为频率，周/秒 cps 或赫兹 Hz；

λ 为波长，cm。

电磁波每秒振动 ν 次，每振动一次前进 λ cm，二者的乘积即表示每秒传播的距离。上式又可写为：

$$\nu = \frac{C}{\lambda} \tag{7-2}$$

现定义

$$\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda}=\frac{\nu}{C} \tag{7-3}$$

在用（7-3）式计算时，λ 以 cm 为单位，$\bar{\nu}$ 叫做波数（cm^{-1}），它表示电磁波在单位距离（cm）中振动的次数。

7.1.2 电磁波波段的划分

红外线属于电磁波，按频率（或波长）可分为多种波段。各波段电磁波具有不同的用途。表 7.1 列出各种类型电磁波的名称及其相应的波长等参数。

表 7.1 电磁波分类[1]

电磁波类型	波长（λ）nm	波数（$\bar{\nu}$）cm^{-1}	频率（ν）Hz	能量 eV	效应
射频波	10^{13}—10^{11}	10^{-6}—10^{-4}	3×10^{4}—3×10^{6}	10^{-10}—10^{-8}	
电视波	10^{9}	10^{-2}	3×10^{8}	10^{-6}	自旋定向
雷达波	10^{7}	1	3×10^{10}	10^{-4}	
微　波	10^{6}	10	3×10^{11}	10^{-3}	分子转动，能级跃迁
红　外	10^{5}—10^{3}	10^{2}—10^{4}	3×10^{12}—3×10^{14}	10^{-2}—1.24	分子振动，能级跃迁
可见—紫外	800—200	1.3×10^{4}—5×10^{4}	3.8×10^{14}—1.5×10^{15}	1.6—6.2	电子跃迁
X 射线	10^{-1}	10^{8}	3×10^{18}	10^{4}	
γ 射线	10^{-3}	10^{10}	3×10^{20}	10^{6}	核转变
宇宙线	10^{-7}	10^{12}	3×10^{22}	10^{8}	

7.1.3 近红外、中红外和远红外

红外波段范围又可进一步分为近、中、远红外，如表 7.2 所示。

表 7.2 红外波段的划分

波段名称	波长 μ	波数（cm^{-1}）
近红外	0.75—2.5	13300—4000
中红外	2.5—15.4	4000—650
远红外	15.4—830	650—12

中红外区是有机化合物红外吸收的最重要范围，常见商品仪器波数范围为 4000—650cm^{-1}或 4000—400cm^{-1}。远红外区的吸收能够反映重原子化学键的伸缩振动及一些基团的弯曲振动，一些商品仪器的测量范围可到 10cm^{-1}。近红外区吸收可用于 O—H、N—H、C—H 等官能团的定量分析。仪器检测范围可到 12500cm^{-1}。

从上述可知，波长 λ、波数 $\bar{\nu}$ 均反映光的频率。红外谱图中的横坐标有两种刻度：波长线性刻度及波数线性刻度。近期的图书及文献上的红外谱图一般均为波数线性刻度。

7.1.4 红外吸收强度的表示

红外谱图的纵坐标反映红外吸收的强弱，它常采用透过率，也可采用吸光度。吸收

峰的强度与狭缝宽度有关，而红外仪的狭缝较宽，加之样品测定时，温度、溶剂等实验条件难以固定，故吸收峰的强度不便精确测定。除个别红外专著仍间或采用光谱学中的摩尔吸收系数（近似值）外[G1]，一般吸收峰的强弱均以很强（$\varepsilon>200$）、强（$\varepsilon=75-200$）、中（$\varepsilon=25-75$）、弱（$\varepsilon=5-25$）、很弱（$\varepsilon<5$）来表示。这里的 ε 为表观摩尔吸收系数。

7.2 红外光谱原理

7.2.1 双原子分子的红外吸收频率

1. 经典力学处理

从经典力学的观点，采用谐振子模型来研究双原子分子的振动，即化学键相当于无质量的弹簧，它连接两个刚性小球，二刚性球体的质量分别等于两个原子的质量。

双原子分子振动时，两个原子各自的位移如图 7.1 所示。

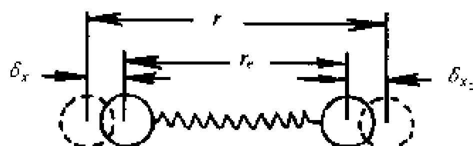


图 7.1 双原子分子振动时原子的位移

图 7.1 中 r_e 为平衡时两原子之间的距离，r 为某瞬间两原子因振动所达到的距离。按照虎克定律，回复到平衡位置的力 F 应和 $r-r_e$ 成正比，即

$$F=-k(r-r_e)=-k(\delta x_2-\delta x_1)=-kq \tag{7-4}$$

式中 k 为化学键的力常数；

δx_2，δx_1 分别为 2、1 原子在 x 轴上的位移；

q 称为振动坐标。由（7-4）式

$$q=r-r_e=\delta x_2-\delta x_1 \tag{7-5}$$

对原子 1 有

$$F=m_1\frac{d^2}{dt^2}(\delta x_1) \tag{7-6}$$

对原子 2 有

$$F=m_2\frac{d^2}{dt^2}(\delta x_2) \tag{7-7}$$

若只讨论重心不变的振动，有

$$-m_1\delta x_1=m_2\delta x_2 \tag{7-8}$$

结合（7-5）与（7-8）式

$$-\delta x_1=\frac{m_2}{m_1+m_2}(r-r_e) \tag{7-9}$$

$$\delta x_2=\frac{m_1}{m_1+m_2}(r-r_e) \tag{7-10}$$

将（7-9）式代入（7-6）式，再与（7-4）式联立，可得：

$$\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)\left(\frac{d^2(r - r_e)}{dt^2}\right) = -k(r - r_e) \tag{7-11}$$

令

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\left(或\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \tag{7-12}$$

μ 称为折合质量。再将（7-12）式及（7-5）式代入（7-11）式，有

$$\frac{d^2 q}{dt^2} = -\frac{k}{\mu}q \tag{7-13}$$

解此微分方程得：

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu t \tag{7-14}$$

式中　q_0 为一常数，代表振幅；

ν 为振动频率。

为求 ν，将（7-14）式对 t 微分两次再代入（7-13）式，可解出：

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{7-15}$$

或再利用（7-3）式，

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{7-16}$$

从经典力学考虑，当分子振动伴随有偶极矩的改变时，偶极子的振动会产生电磁波，它和入射的电磁波发生相互作用，产生光的吸收，所吸收光的频率即为分子的振动频率。

2. 量子力学处理

现仍讨论双原子分子。由不含时间变量的薛定谔方程：

$$\mathscr{H}\Psi = E\Psi \tag{7-17}$$

式中　Ψ 为相应于能级 E 的波函数；

$\mathscr{H}$ 为哈密顿算符。

双原子振动的哈密顿算符 $\mathscr{H}$ 为：

$$\mathscr{H} = \left(\frac{-h^2}{8\pi^2\mu}\right)\left(\frac{d^2}{dq^2}\right) + V \tag{7-18}$$

式中　V 为体系内能；

μ 为折合质量；

q 为振动坐标；

h 为普朗克常数。

用简单的谐振子近似：

$$V = \frac{1}{2}kq^2 \tag{7-19}$$

将（7-19）式代入（7-18）式：

$$\mathscr{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\cdot\frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2}kq^2 \tag{7-20}$$

将（7-20）式代入（7-17）式

$$-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\cdot\frac{d^2\Psi}{dq^2}+\frac{1}{2}kq^2\Psi=E\Psi \tag{7-21}$$

（7-21）式的解为：

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\quad(v=0、1、2、3\cdots) \tag{7-22}$$

式中　v 为振动量子数；

E_v 为与振动量子数 v 相对应的体系能量；

其余参数与以前定义相同。

利用从经典力学得出的（7-15）式，可将（7-22）式写为：

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu\quad(v=0、1、2、3\cdots) \tag{7-23}$$

从上式可看出，当 $v=0$ 时，体系能量仍不为零，这称作零点能。产生跃迁的选律为 $\Delta v=\pm1$。

从基态 $v=0$ 跃迁到第一激发态 $v=1$，两能级能量差 ΔE 为 $h\nu$。按吸收光谱的概念，吸收频率 $\nu=\frac{\Delta E}{h}$，即双原子分子发生此跃迁时吸收谱频率为$\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$，或其波数为 $\frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$，此结果与经典力学的结果相同，此频率称为基频。

前面假设双原子分子为谐振子模型，其位能曲线为 $V=\frac{1}{2}kq^2$ 如图 7.2 中虚线所示，而双原子分子的实际位能曲线如图 7.2 中实线所示。因此，位能函数应进行非谐振性的修正：

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)h\nu-\left(v+\frac{1}{2}\right)^2xh\nu+\text{高次项} \tag{7-24}$$

式中 x 为非谐振系数。

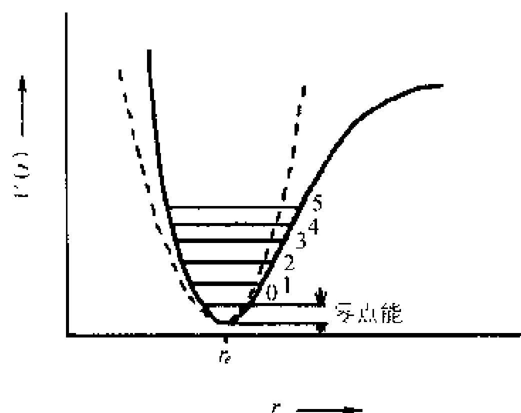


图 7.2　双原子分子位能曲线

由于振动的非谐振性，$\Delta v=\pm2$ 等的跃迁也可发生，即从 $v=0$ 也可跃迁到 $v=2$ 的能级（当然其几率远小于从 $v=0$ 到 $v=1$ 的跃迁）。按（7-23）式，吸收频率为 2ν；按（7-24）式，吸收频率比 2ν 略小些，这和实验现象是符合的。ν 称为基频，从 $v=0$ 到

$v=2$ 的跃迁对应的吸收频率（它比 2ν 略小）称为倍频（overtone）。（严格讲这是第一个倍频）。

综上所述，从经典力学或从量子力学都有同样的结论：即双原子分子红外吸收的频率决定于折合质量和键力常数。

7.2.2 多原子分子的红外吸收频率

双原子分子仅有一种振动方式，多原子分子则有多种振动方式。

确定一个原子在空间的位置需要三个坐标，对于 n 个原子组成的多原子分子，要确定它的空间位置则需要 $3n$ 个坐标，即分子有 $3n$ 个自由度。但分子是个整体，其质心的运动可用三个自由度来描述，非线形分子的转动有三个自由度，线形分子则只有两个转动自由度，因此非线形分子的振动有 $3n-6$ 个自由度，即有 $3n-6$ 个基本振动线形分子则有 $3n-5$ 个基本振动。这些基本振动称为简正（normal）振动。从上述可知，简正振动不涉及分子质心的运动及分子的转动。

具体地分析多原子分子的振动，它包括有多种形式。以 CH_2 基团为例，其各种振动如图 7.3 所示。

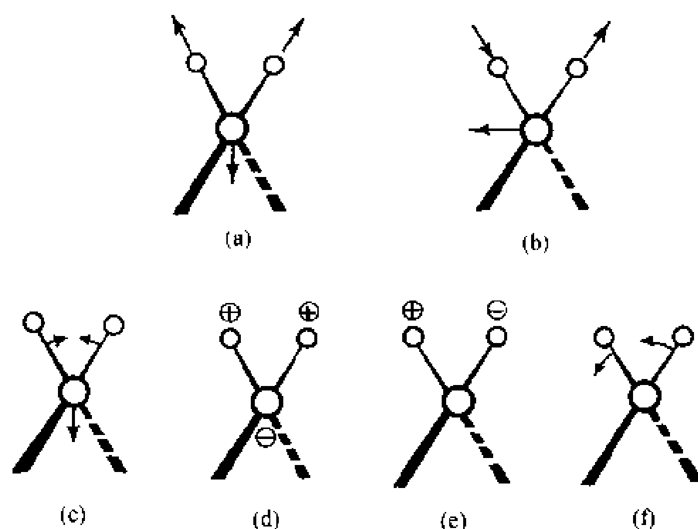


图 7.3 CH_2 基团的各种振动

(a) 对称伸缩振动，频率 ν_s；(b) 反对称（非对称）伸缩振动，频率 ν_{as}；(c) 面内弯曲振动或剪切振动，频率 δ_s；(d) 面外弯曲振动或面外摇摆，频率 ω；(e) 面外弯曲振动或扭曲，频率 τ；(f) 面内弯曲振动或面内摇动，频率 ρ；⊕⊖ 表示垂直于纸面的运动。

从图 7.3 可看出，振动可分为两大类：伸缩振动及弯曲振动。沿着键轴方向伸、缩的振动称为伸缩振动，它的吸收频率相对在高波数区。除伸缩振动外的其它一切振动都属弯曲振动，它的吸收频率相对在低波数区。

虽然从理论上考虑非线形多原子分子有 $3n-6$ 个简正振动，但因一些简正振动无红外活性（即不产生红外吸收）或吸收在中红外区以外；有些振动频率简并或很靠近，因而不易分辨等原因，使化合物的红外吸收峰的数目总是大大低于 $3n-6$ 的。

除简正振动的基频之外，还有其他的振动频率（也就是其它的红外吸收频率）。它

们的存在和振动的非谐性（anharmonicity）有关，其频率值可以计算，但实测的数值一般比简单计算的数值稍低。基频以外的吸收频率有下述几种。

倍频：在 7.2.1 节已叙述。

组合频（combination tone）：两个或两个以上的基频之差或之和。它的吸收是弱的。基频、倍频、组合频的产生可用图 7.4 来说明。

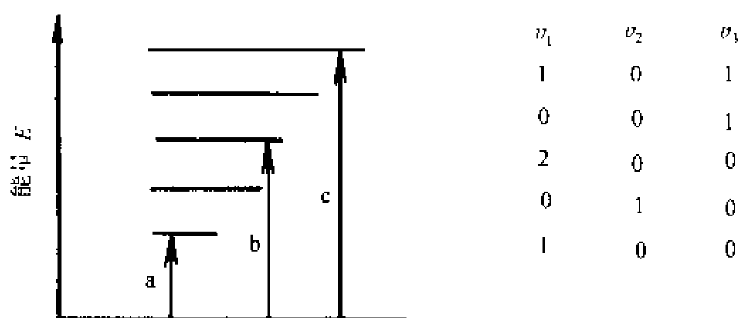


图 7.4 跃迁举例

设分子有三个简正振动，其振动量子数分别用 v_1，v_2，v_3 表示，从能级（000）到能级（100）的跃迁为 a，即 v_2、v_3 保持不变，v_1 从 0 改变到 1，此跃迁产生与 v_1 相对应的简正振动的基频吸收。与此类似，从能级（000）到能级（200）的跃迁 b 产生与 v_1 所对应的简正振动的倍频吸收。从能级（000）到能级（101）的跃迁 c，同时有振动量子数 v_1 和 v_3 的变化，此跃迁产生组合频吸收。

耦合频率：两个基团相邻且它们的振动基频相差又不大时，振动的耦合引起吸收频率偏离于基频，一个移向高频方向，一个移向低频方向。

费米共振：当倍频或组合频与某基频相近时，由于其相互作用而产生的强吸收带或发生的峰的分裂。费米共振是个普遍现象，它不仅存在于红外光谱中，也存在于拉曼光谱中。

含氢基团无论是振动的耦合还是费米共振现象，均可以通过氘代而加以鉴别。当含氢基团氘代之后，其折合质量 μ 的改变会使吸收频率发生改变，此时，氘代前的耦合或费米共振的条件不再满足，有关的吸收峰会发生较大的变化。

7.2.3 红外吸收强度

红外吸收强度决定于跃迁的几率，理论计算有：

$$跃迁几率 \propto |\mu_{ab}|^2 E_0^2 \qquad (7\text{-}25)$$

式中 E_0 为红外电磁波的电场矢量；

μ_{ab}为跃迁偶极矩，它不同于分子的永久偶极矩 μ_0，它反映振动时偶极矩变化的大小。

由（7-25）式知，红外吸收强度决定于振动时偶极矩变化的大小。因此，分子中含有杂原子时，其红外谱峰一般都较强。反之，两端取代基差别不大的碳-碳键的红外吸收则较弱。

7.3 官能团的特征频率

7.3.1 官能团具有特征吸收频率

有机分析的对象是多原子分子，而多原子分子具有大量的简正振动数。由于7.2.2节中所述的原因，真正测得的红外吸收谱峰的数目远小于简正振动数，但一个化合物的红外吸收峰数目仍是较多的。若要将每个红外吸收峰归属于什么样的振动是很困难的。然而，化学家通过大量标准样品的测试，从实践的观点总结出了一定的官能团总对应有一定的特征吸收，归纳出了各种官能团的特征频率表，这对从谱图推测分子结构有重要的意义。

官能团与特征吸收的关系，可从理论上给予一定的解释：含氢官能团的折合质量近于1，按（7-16）式，吸收应在高波数（或高频率）区，且此频率受分子其余部分的影响较小；含双键或三键的官能团因键力常数大（大约分别为单键键力常数的两倍或三倍），因此它们的振动频率高，也不易受分子内其余基团的影响。所以这两类官能团易于与别的官能团的振动频率相区别。

对官能团的识别需同时顾及吸收峰的位置（频率）、强度及峰形，但频率是第一个重要的因素，因此应对有关影响吸收频率的因素进行讨论。

7.3.2 影响官能团吸收频率的因素

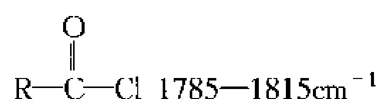
在这里，我们主要讨论当分子结构发生变化时，官能团红外吸收频率的变化。羰基的吸收频率变化大（超过400cm^{-1}），结构变化所引起的吸收频率的变化最明显，故以羰基作为讨论的主要例子。

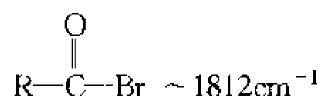
1. 电子效应

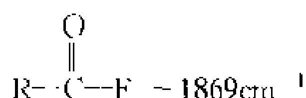
羰基的振动频率较高，因为碳原子和氧原子之间是双键，双键的键力常数较单键为大。羰基是极性基团，其氧原子有吸电子的倾向，即 $>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ 。若结构上的变化使羰基往 $>\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$ 的方向变，双键就朝单键的方向变，这将导致振动频率下降，也就是红外吸收频率将下降。

1）诱导效应

脂肪酮羰基的正常吸收频率为1715cm^{-1}，卤原子取代一侧烷基则使吸收频率上升，这是因为卤原子吸引电子，使羰基的双键性增加（可以理解为羰基不易往 $>\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$ 单键变化），下列数据说明以诱导效应为主的影响。

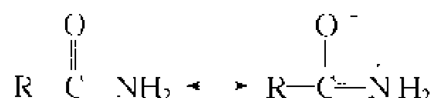






2）中介效应

中介效应即共振效应。最典型的例子是酰胺的羰基吸收。伯、仲、叔酰胺羰基吸收频率均不超过 $1690cm^{-1}$，处于羰基的低波数区。这是因为存在中介效应：



降低了羰基的双键性，因而吸收频率移向低波数。

3）共轭效应

羰基与别的双键共轭，其 π 电子的离域增大，从而减小了双键的键级，使其双键性降低，亦即振动频率降低。α、β 不饱和酮的羰基红外吸收标准值为 $1675cm^{-1}$，芳酮的羰基标准吸收频率为 $1690cm^{-1}$，这些数值均低于 $1715cm^{-1}$。

以上分别讨论了影响官能团频率的三种效应，但官能团的取代往往不只是一种效应起作用，因而所研究官能团的吸收频率往哪个方向（高频率或低频率）移动，应该是几种效应的综合效果。在前面列举的卤代酮分子中，诱导效应大于中介效应，即诱导效应起主导作用。酰胺分子中的胺基则是共振效应大于诱导效应，即共振效应起主导作用。

2. 空间效应

1）环的张力

一般而言，环的张力加大时，环上有关官能团的吸收频率逐渐上升，以脂环酮羰基为例：

六员环	五员环	四员环	三员环
$1715cm^{-1}$	$1745cm^{-1}$	$1780cm^{-1}$	$1850cm^{-1}$

再以脂环上 CH_2 的吸收频率为例：

环己烷	环丙烷
$2925cm^{-1}$	$3050cm^{-1}$

然而环烯烃中的双键吸收频率则与之相反：

六员环	五员环	四员环
$1639cm^{-1}$	$1623cm^{-1}$	$1566cm^{-1}$

2）空间障碍

共轭体系具有共平面的性质，当共轭体系的共平面性被偏离或被破坏时，共轭体系亦受到影响或破坏，吸收频率将移向较高波数（与形成共轭体系时吸收频率移向较低波数的方向相反）。

3. 氢键的影响

无论是分子间氢键的形成或是分子内氢键的形成，都使参与形成氢键的原化学键的

键力常数降低，吸收频率移向低波数方向；但与之同时，振动时偶极矩的变化加大，因而吸收强度增加。以醇的羟基为例：

游离态	二聚体	多聚体
3610—3640cm^{-1}	3500—3600cm^{-1}	3200—3400cm^{-1}

胺类化合物中的胺基（NH_2 或 NH）能产生分子间缔合，缔合后的胺基吸收频率往低波数方向移动，多则可降低 100cm^{-1}甚至更多。羧酸分子能形成强烈的氢键，使其羟基的吸收频率移至 3000cm^{-1}附近并延伸到约 2500cm^{-1}，形成一个宽谱带，这是羧酸红外谱图的明显特征。

4. 质量效应（氘代的影响）

含氢基团的氢原子被氘取代之后，基团的吸收频率会往低波数方向变化。设氘代后键力常数未发生变化，并借用双原子分子振动频率的计算公式（7-15），可得到：

$$\frac{\nu_{X-H}}{\nu_{X-D}} = \sqrt{\frac{\mu_{X-D}}{\mu_{X-H}}} = \sqrt{\frac{\dfrac{m_X m_D}{m_X + m_D}}{\dfrac{m_X m_H}{m_X + m_H}}} = \sqrt{\frac{m_X + m_H}{m_X + m_D} \cdot \frac{m_D}{m_H}} \tag{7-26}$$

因为 $m_H = 1$，$m_D = 2$，所以有：

$$\frac{\nu_{X-H}}{\nu_{X-D}} = \sqrt{\frac{2(m_X + 1)}{m_X + 2}} \tag{7-27}$$

上述二式中，ν_{X-H}和 ν_{X-D}分别代表含氢官能团和该官能团氘代后的红外吸收频率；μ_{X-H}和 μ_{X-D}分别代表两个官能团的折合质量。

我们可将（m_X+1）/（m_X+2）看为近似等于 1，因而（7-27）式简化为：

$$\frac{\nu_{X-H}}{\nu_{X-D}} \approx \sqrt{2} \tag{7-28}$$

用（7-27）式计算的伸缩振动频率与实验观测值能较好符合；计算的弯曲振动频率与实验观测值相差稍大一些。

当对一些含氢基团的红外吸收峰的指认发生困难时，可将该官能团的氢进行氘代，该官能团的吸收峰应移向低波数，若氘代官能团的吸收频率与按（7-27）式计算所得值相符合，说明原指认是正确的。

以上所讨论的是分子结构发生变化及氢键的形成对官能团红外吸收频率的变化。至于分子中各基团的相互作用，如耦合、费米共振等已在 7.2.2 节中讨论，此处不再重复。

作图时，由于实验条件的不同会影响到样品分子的物理、化学状态，同样的样品，它们在固态、液态、气态下测出的红外谱图均有所不同，气态样品的图差别最大。

一般样品均采用固相作图（溴化钾晶体与样品共同研磨压片或用石蜡油（nujol）调糊）重复性较好，用于鉴定最可靠。样品晶粒的大小、结晶方法等有时对谱图有些影响。样品也可液相作图，极性样品分子可能以缔合状态存在，还有溶剂与样品分子间的作用（其作用与所用溶剂的极性、浓度、温度等有关），且溶液中样品分子可能存在同分异构化的相互转移，因此，用溶液作图时，应注意上述各影响因素。

由于上述诸原因，当把未知物红外谱图与已知样品或标准谱图对比时，应注意作图条件，最好能以同样条件下作的图进行对比。

7.3.3 常见官能团的特征吸收频率

常见官能团红外吸收的特征吸收频率列于附录2。

7.4 红外谱图解析

7.4.1 红外吸收波段

红外谱图按波数可分为以下六个区，结合最常见的基团讨论如下：

1．4000—2500cm^{-1}

这是X—H（X包括C、N、O、S等）伸缩振动区。

1）羟基（醇和酚的羟基）

羟基的吸收处于3200—3650cm^{-1}范围。羟基可形成分子间或分子内的氢键，而氢键所引起的缔合对红外吸收峰的位置、形状、强度都有重要影响。游离（无缔合）羟基仅存在于气态或低浓度的非极性溶剂的溶液中，其红外吸收在较高波数（3610—3640cm^{-1}），峰形尖锐。当羟基在分子间缔合时，形成以氢键相连的多聚体，键力常数k值下降，因而红外吸收位置移向较低波数（3300cm^{-1}附近），峰形宽而钝。羟基在分子内也可形成氢键，仍使羟基红外吸收移向低波数方向。羧酸内由于羰基和羟基的强烈缔合，吸收峰的底部可延续到～2500cm^{-1}，形成一个很宽的吸收带。

当样品或溴化钾晶体含有微量水分时，会在～3300cm^{-1}附近出现吸收峰，如含水量较大，谱图上在～1630cm^{-1}处也有吸收峰（羟基无此峰），若要鉴别微量水与羟基，可观察指纹区内是否有羟基的吸收峰，或将干燥后的样品用石蜡油调糊作图，或将样品溶于溶剂中，以溶液样品作图，从而排除微量水的干扰。游离羟基的吸收因在较高波数（～3600cm^{-1}），且峰形尖锐，因而不会与水的吸收混淆。

2）胺基

胺基的红外吸收与羟基类似，游离胺基的红外吸收在3300—3500cm^{-1}范围，缔合后吸收位置降低约100cm^{-1}。

伯胺有两个吸收峰，因NH_2有两个N—H键，它有对称和非对称两种伸缩振动，这使得它与羟基形成明显区别，其吸收强度比羟基弱，脂肪族伯胺更是这样。

仲胺只有一种伸缩振动，只有一个吸收峰，其吸收峰比羟基的要尖锐些。

芳香仲胺的吸收峰比相应的脂肪仲胺波数偏高，强度较大。

叔胺因氮上无氢，在这个区域没有吸收。

3）烃基

C—H键振动的分界线是3000cm^{-1}。不饱和碳（双键及苯环）的碳氢伸缩振动频率大于3000cm^{-1}，饱和碳（除三元环外）的碳氢伸缩振动频率低于3000cm^{-1}，这对分析谱图很重要。不饱和碳的碳氢伸缩振动吸收峰强度较低，往往在大于3000cm^{-1}处以饱和碳的碳氢吸收峰的小肩峰形式存在。

C≡C—H 的吸收峰在～3300cm^{-1}，由于它的峰很尖锐，不易与其它不饱和碳氢吸收峰混淆。

饱和碳的碳氢伸缩振动一般可见四个吸收峰，其中两个属 CH_3：～2960（ν_{as}）、～2870（ν_s）；两个属 CH_2：～2925（ν_{as}）、～2850（ν_s）。由这两组峰的强度可大致判断 CH_2 和 CH_3 的比例。

CH_3 或 CH_2 与氧原子相连时，其吸收位置都移向较低波数。

醛类化合物在～2820cm^{-1}及～2720cm^{-1}处有两个吸收峰，这是由 ν_{C-H}和 δ_{C-H}倍频间的费米共振所致。

当进行未知物的鉴定时，看其红外谱图 3000cm^{-1}附近很重要，该处是否有吸收峰，可用于有机物和无机物的区分（无机物无吸收）。

2．2500—2000cm^{-1}

这是叁键和累积双键（—C≡C—、—C≡N、>C=C=C<、—N=C=O、—N=C=O 等）的伸缩振动区。在这个区域内，除有时作图未能全扣除空气背景中的二氧化碳（ν_{CO_2}～2365、2335cm^{-1}）的吸收之外，此区间内任何小的吸收峰都应引起注意，它们都能提供结构信息。

3．2000—1500cm^{-1}

是双键的伸缩振动区，这是红外谱图中很重要的区域。

这个区域内最重要的是羰基的吸收，大部分羰基化合物集中于～1650—1900cm^{-1}。除去羧酸盐等少数情况外，羰基峰都尖锐或稍宽，其强度都较大，在羰基化合物的红外谱图中，羰基的吸收一般为最强峰或次强峰。

碳-碳双键的吸收出现在 1600—1670cm^{-1}范围，强度中等或较低。

烯基碳氢面外弯曲振动的倍频可能出现在这一区域。

苯环的骨架振动在～1450、～1500、～1580、～1600cm^{-1}。～1450cm^{-1}的吸收与 CH_2、CH_3 的吸收很靠近，因此特征不明显。后三处的吸收则表明苯环的存在。虽然这三处的吸收不一定同时存在，但只要在 1500 或 1600cm^{-1}附近有一处有吸收，原则上即可知有苯环（或杂芳环）的存在。苯环还有所谓 5—6μ（2000～1667cm^{-1}）谱带，它是碳氢面外弯曲振动的倍频和组频，这对判别苯环的取代位置有一定帮助，这些吸收峰强度弱，又受该区域内其它峰的干扰，因此，5—6μ 谱带的用途不大，但对于在这一区域内无别的吸收的化合物，这些吸收可辅助判断苯环取代。

杂芳环和苯环有相似之处，如呋喃在～1600、～1500、～1400cm^{-1}三处均有吸收谱带，吡啶在～1600、～1570、～1500、～1435cm^{-1}处有吸收。

这个区域除上述碳-氧、碳-碳双键吸收之外，尚有 C=N、N=O 等基团的吸收。含—NO_2 基团的化合物（包括硝基化合物、硝酸酯等），因两个氧原子连在同一氮原子上，因此具有对称、非对称两种伸缩振动，但只有反对称伸缩振动出现在这一区域。

4．1500—1300cm^{-1}

除前面已讲到苯环（其中～1450、～1500cm^{-1}的红外吸收可进入此区）、杂芳环

（其吸收位置与苯环相近）、硝基的 ν_s 等的吸收可能进入此区之外，该区域主要提供了C—H 弯曲振动的信息。

甲基在～1380、～1460cm⁻¹同时有吸收，当前一吸收峰发生分叉时表示偕二甲基（二甲基连在同一碳原子上）的存在，这在核磁氢谱尚未广泛应用之前，对判断偕二甲基起过重要作用，现在也可以作为一个鉴定偕二甲基的辅助手段。偕三甲基的红外吸收与偕二甲基相似。

CH_2 仅在～1470cm⁻¹处有吸收。

5．1300—910cm⁻¹

所有单键的伸缩振动频率、分子骨架振动频率都在这个区域。部分含氢基团的一些弯曲振动和一些含重原子的双键（P＝O，P＝S 等）的伸缩振动频率也在这个区域。弯曲振动的键力常数 k 是小的，但含氢基团的折合质量 μ 也小，因此某些含氢官能团弯曲振动频率出现在此区域。虽然双键的键力常数 k 大，但两个重原子组成的基团的折合质量 μ 也大，所以使其振动频率也出现在这个区域。由于上述诸原因，这个区域的红外吸收频率信息十分丰富。

6．910cm⁻¹以下

苯环因取代而产生的吸收（900—650cm⁻¹）是这个区域很重要的内容。这是判断苯环取代位置的主要依据（吸收源于苯环 C—H 的弯曲振动），请参阅附录 2。当苯环上有强极性基团的取代时，常常不能由这一段的吸收判断取代情况。

烯的碳氢弯曲振动频率处于本区及前一区（1300—900cm⁻¹）。

7.4.2 指纹区和官能团区

从前面六个区的讨论我们可以看到，由第 1—4 区（即从 4000 到 1300cm⁻¹范围）的吸收都有一个共同点：每一红外吸收峰都和一定的官能团相对应。因此，就这个特点而言，我们称这个大区为官能团区。第 5 和第 6 区与官能团区不同。虽然在这个区域内的一些吸收也对应着某些官能团，但大量的吸收峰仅显示了化合物的红外特征，犹如人的指纹，故称为指纹区。

官能团区和指纹区的存在是容易理解的。含氢的官能团由于折合质量小；含双键或三键的官能团因其键力常数大；这些官能团的振动受其分子剩余部分影响小，它们的振动频率较高因而易于与该分子中的其它振动相区别。这个高波数区域中的每一个吸收，都和某一含氢官能团或含双键、三键的官能团相对应，因此形成了官能团区。另一方面，分子中不连氢原子的单键的伸缩振动及各种键的弯曲振动由于折合质量大或键力常数小，这些振动的频率相对于含氢官能团的伸缩振动及部分弯曲振动频率或相对于含双键、三键的官能团的伸缩振动频率都处于低波数范围，且这些振动的频率差别不大；其次是在指纹区内各种吸收频率的数目多；再则是在该区内各基团间的相互连接易产生各种振动间较强的相互耦合作用；第四是化合物分子存在骨架振动。基于上述诸多原因，因此在指纹区内产生了大量的吸收峰，且结构上的细微变化都可导致谱图的变化，即形成了该化合物的指纹吸收。

由上述可知，红外吸收的六个波段归纳为指纹区和官能团区。存在着这两个大区，既有上述的理论解释，也是实验数据的概括：波数大于 1300cm^{-1}的区域为官能团区，波数小于 1300cm^{-1}的区域是指纹区。官能团区的每个吸收峰表示某官能团的存在（应顾及强度和峰形），原则上每个吸收峰均可找到归属。指纹区的吸收峰数目较多，往往其中的大部分不能找到归属，但这大量的吸收峰表示了有机化合物分子的具体特征，犹如人的指纹。虽然有上述情况，某些同系物的指纹吸收可能相似，不同的制样条件也可能引起指纹区吸收的变化，这两点都是需要注意的。

指纹区中 650—910cm^{-1}区域又称为苯环取代区，苯环的不同取代位置会在这个区域内有所反映。

指纹区和官能团区的不同功用对红外谱图的解析很理想。从官能团区可找出该化合物存在的官能团；指纹区的吸收则宜于用来与标准谱图（或已知物谱图）进行比较，得出未知物与已知物结构相同或不同的确切结论。官能团区和指纹区的功用正好相互补充。

7.4.3 红外谱解析要点及注意事项

1. 红外吸收谱的三要素（位置、强度、峰形）

在解析红外谱时，要同时注意红外吸收峰的位置、强度和峰形。吸收峰的位置（即吸收峰的波数值）无疑是红外吸收最重要的特点，因此各红外专著都充分地强调了这点。然而，在确定化合物分子结构时，必须将吸收峰位置辅以吸收峰强度和峰形来综合分析，可是这后两个要素往往则未得到应有的重视。

每种有机化合物均显示若干红外吸收峰，因而易于对各吸收峰强度进行相互比较。从大量的红外谱图可归纳出各种官能团红外吸收的强度变化范围。所以，只有当吸收峰的位置及强度都处于一定范围时，才能准确地推断出某官能团的存在。以羰基为例，羰基的吸收是比较强的，如果在 1680—1780cm^{-1}（这是典型的羰基吸收区）有吸收峰，但其强度低，这并不表明所研究的化合物存在有羰基，而是说明该化合物中存在着羰基化合物的杂质。吸收峰的形状也决定于官能团的种类，从峰形可辅助判断官能团。以缔合羟基、缔合伯胺基及炔氢为例，它们的吸收峰位置只略有差别，但主要差别在于吸收峰形不一样：缔合羟基峰圆滑而钝；缔合伯胺基吸收峰有一个小或大的分岔；炔氢则显示尖锐的峰形。

总之，只有同时注意吸收峰的位置、强度、峰形，综合地与已知谱图进行比较，才能得出较为可靠的结论。

2. 同一基团的几种振动的相关峰是同时存在的

对任意一个官能团来讲，由于存在伸缩振动（某些官能团同时存在对称和反对称伸缩振动）和多种弯曲振动，因此，任何一种官能团会在红外图的不同区域显示出几个相关的吸收峰。所以，只有当几处应该出现吸收峰的地方都显示吸收峰时，方能得出该官能团存在的结论。以甲基为例，在 2960、2870、1460、1380cm^{-1}处都应有 C—H 的吸收峰出现。以长链 CH_2 为例，2920、2850、1470、720cm^{-1}处都应出现吸收峰。当分子

中存在酯基时，能同时见到羰基吸收和 C—O—C 的吸收（1050—1300cm^{-1}的两个吸收峰）。

对每一处的吸收峰，如同前述，都应同时注意它的位置、强度和峰形三要素。

3. 红外谱图解析顺序

在解析红外谱图时，可先观察官能团区，找出该化合物存在的官能团，然后再查看指纹区。如果是芳香族化合物，应找出苯环取代位置。由指纹区的吸收峰与已知化合物红外谱或标准红外谱图对比，可判断未知物与已知物结构是否相同。后面将举例说明红外谱的解析步骤。

4. 标准红外谱图的应用

最常见的红外标准谱图为萨特勒（Sadtler）红外谱图集和 DMS（documentation of molecular spectroscopy）卡片，尤以前者最为常见。

萨特勒谱图集有几个突出的优点：

1）谱图收集丰富

该谱图中已收集有七万多张红外谱。

2）备有多种索引，检索方便

①化合物名称字顺索引（alphabetical index）：由化合物名称即可找出其谱图。

②化合物分类索引（chemical classes index）：化合物共分 89 类，化合物种类按字母顺序排列。

③官能团字母顺序索引（functional group alphabetical index）。

④分子式索引（molecular formular index）：按元素 C、H、Br、Cl、F、I、N、O、P、S、Si、M（金属离子）顺序排列，使用时十分方便。

⑤分子量索引（molecular weight index）。

⑥波长索引（wave length index）：从红外谱的几个主要吸收峰的波长，查出谱图的号码及该化合物名称。

3）萨特勒同时出版了红外、紫外、核磁氢谱、核磁碳谱的标准谱图，还有这五种谱的总索引，从总索引可以很快查到某一种化合物的几种谱图（质谱除外）。这对未知物结构鉴定提供了极为方便的条件。现又出版了拉曼谱图集。

4）萨特勒谱图包括市售商品的标准红外谱图：如溶剂、单体和聚合物、增塑剂、热解物、纤维、医药、表面活性剂、纺织助剂、石油产品、颜料和染料……，每类商品又按其特性细分，这对于针对各类商品进行的研究十分方便，这是其它标准谱图所不及的。

例一：未知物分子式为 C_8H_{16}，其红外谱图如图 7.5 所示，试推其结构。

解：由其分子式可计算出该化合物不饱和度为 1，即该化合物具有一个烯基或一个环。

3079cm^{-1}处有吸收峰，说明存在与不饱和碳相连的氢，因此该化合物肯定为烯，在 1642cm^{-1}处还有 C═C 伸缩振动吸收，更进一步证实了烯基的存在。

910、993cm^{-1}处的 C—H 弯曲振动吸收说明该化合物有端乙烯基，1823cm^{-1}的吸

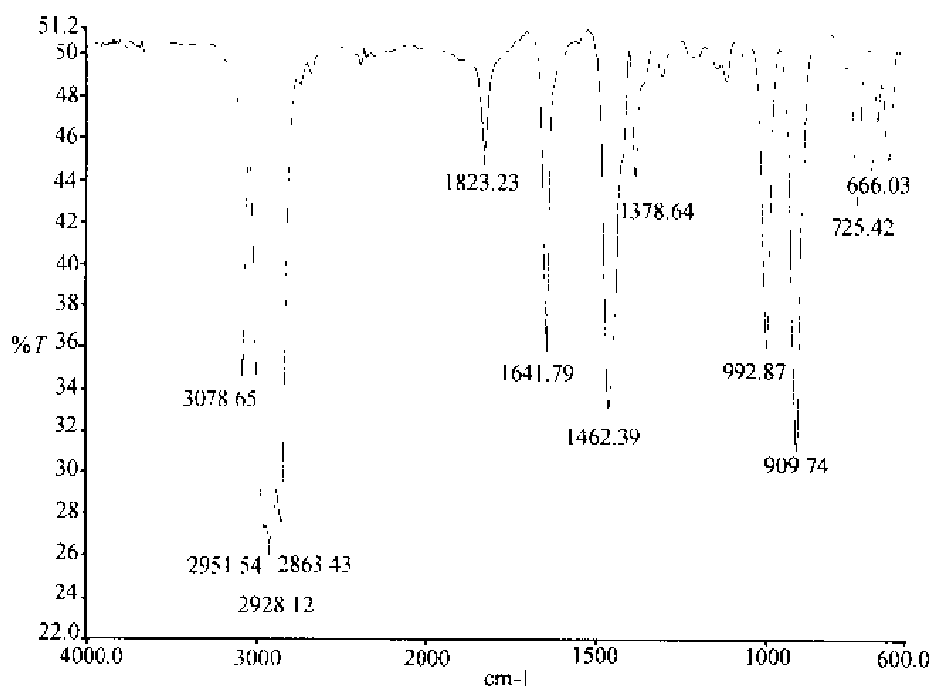


图 7.5

收是 910 吸收峰的倍频。

从 2928、1462cm^{-1}的较强吸收及 2951、1379cm^{-1}的较弱吸收知未知物 CH_2 多、CH_3 少。

综上可知，未知物（主体）为正构端取代乙烯，即 1-辛烯。

例二：未知物分子式为 C_3H_6O，其红外图如图 7.6 所示，试推其结构。

解：由其分子式可计算出该化合物不饱和度为 1。

与例一相似，以 3084，3014，1647，993，919cm^{-1}等处的吸收峰，可判断出该化合物具有端取代乙烯。

因分子式含氧，在 3338cm^{-1}处又有吸收强，峰形圆而钝的谱带。因此该未知物必为一醇类化合物。再结合 1028cm^{-1}的吸收，知其为伯醇。由于该—CH_2—OH 与双键相连，C—O 伸缩振动频率较通常伯醇（约 1050cm^{-1}）往低波数移动了 20 多 cm^{-1}。

综合上述信息，未知物结构为：CH_2═CH—CH_2—OH。

官能团区的其余谱峰可指认如下：

2987cm^{-1}：═CH_2 的一个吸收（另一吸收在 3084cm^{-1}）；

2916，2967cm^{-1}：—CH_2— 的碳氢伸缩振动；

1846cm^{-1}：919cm^{-1}的倍频；

1423cm^{-1}：CH_2 弯曲振动，因—OH 的电负性，较常见的 1470cm^{-1}有低波数位移。

例三：未知物分子式为 $C_{12}H_{24}O_2$，其红外谱图如图 7.7 所示，试推其结构。

解：由未知物分子式可计算出其不饱和度为 1。

从图 7.7 中最强的吸收（1703cm^{-1}）知该化合物含羰基，与一个不饱和度相符。

2920，2851cm^{-1}处的吸收很强而 2956，2866cm^{-1}处的吸收很弱，这说明 CH_2 的数

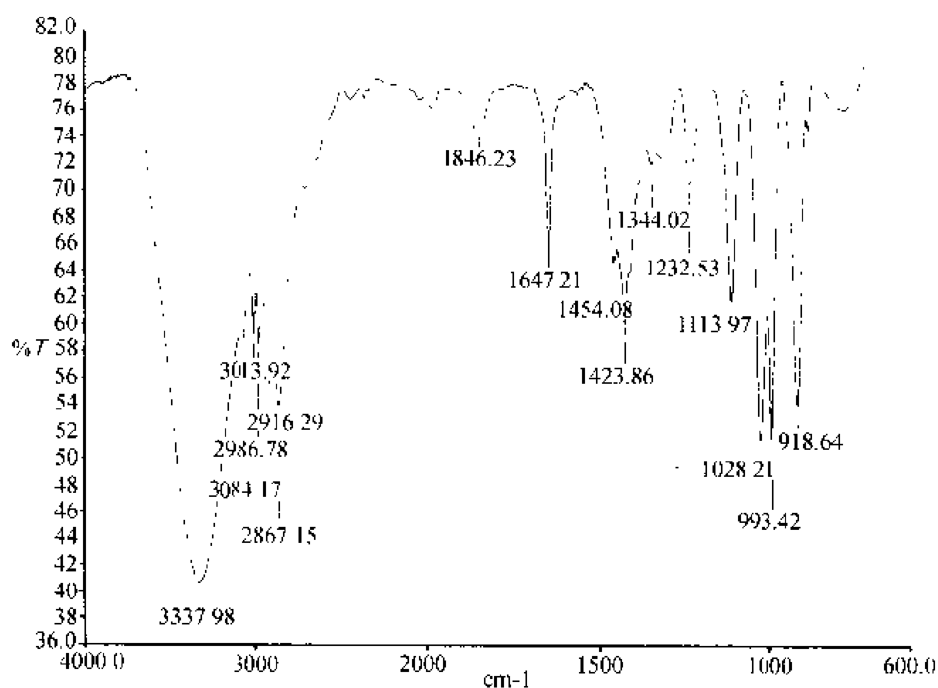


图 7.6

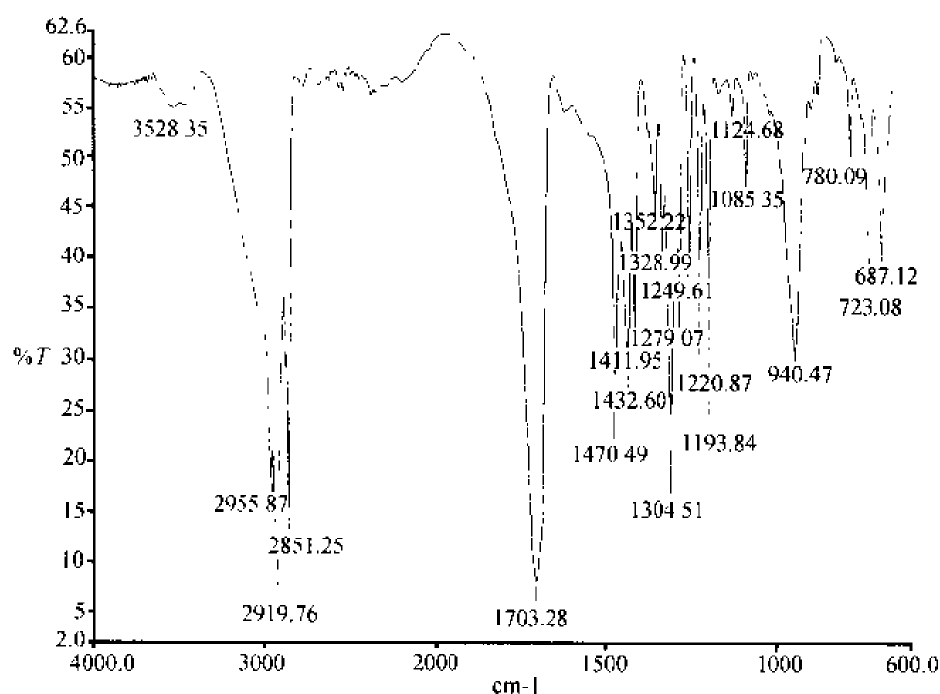


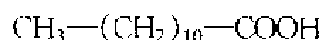
图 7.7

目远多于 CH_3 的数目。这进一步为 $723cm^{-1}$ 的显著吸收所证实（通常这个吸收是弱的），说明未知物很可能具有一个正构的长碳链。

2955 到 $2851cm^{-1}$ 的吸收是叠加在另一个宽峰之上的，从其底部加宽可明显地看到这点。从分子式含两个氧知此宽峰来自—OH，很强的低波数位移说明有很强的氢键缔

合作用。结合 1703cm⁻¹的羰基吸收，可推测未知物含羧酸官能团。940，1305，1412cm⁻¹等处的吸收进一步说明羧酸官能团的存在。

综上所述，未知物结构为：



$$CH_3—(CH_2)_{10}—COOH$$

例四：未知物分子式为 $C_6H_8N_2$，其红外谱图如图 7.8 所示，试推其结构。

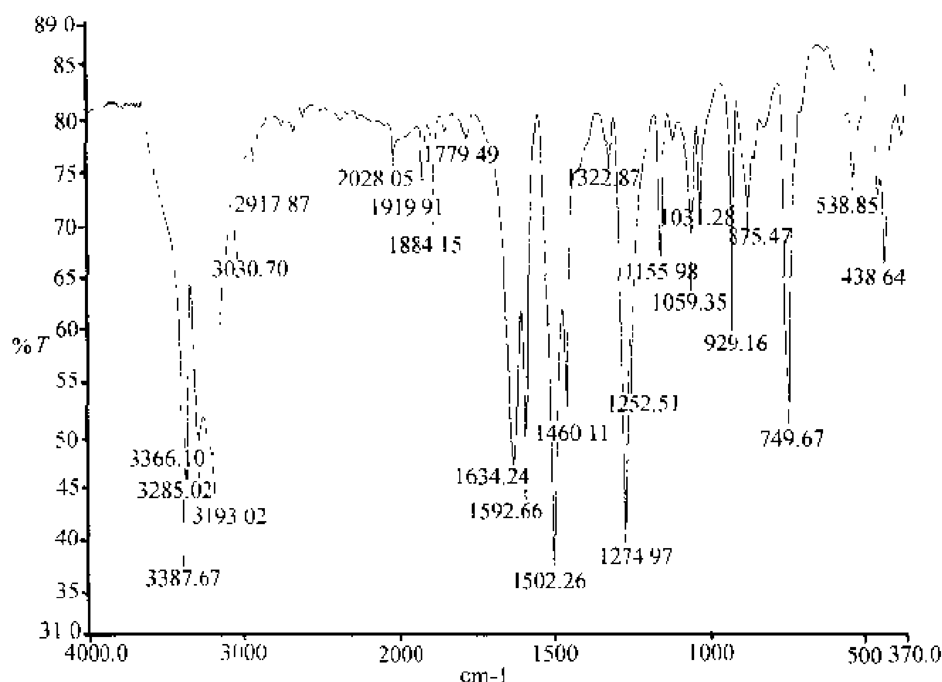


图 7.8

解：由未知物分子式可计算出其不饱和度为 4，故有可能含苯环，此推测由 3030、1593 和 1502 的吸收所证实，由 750cm^{-1}的吸收知该化合物含邻位取代苯环。

3285、3193cm^{-1}的吸收是很特征的伯胺吸收（对称伸缩振动和反对称伸缩振动）

综合上述信息及分子式，可知该化合物为邻苯二胺。

其它峰的指认有：

3387，3366cm^{-1}：NH_2 伸缩振动；

1634cm^{-1}：NH_2 弯曲振动；

1274cm^{-1}：C—N 伸缩振动。

例五：图 7.9 为 GC/FTIR（参阅 7.5.6）某未知组份的气相红外图。从其相应的 GC/MS 谱知该未知物分子式为 $C_9H_{18}O$，试推其结构。

解：气相红外图与凝聚相红外图有一些差别：表现在吸收位置的移动和强度的变化。有一定基础知识之后，分析气相红外谱也不困难。

从 2936cm^{-1}处的强吸收，知该未知物具有多个 CH_2。从该峰的高波数一侧显示光滑曲线知没有不饱和碳上的 C—H 振动。

1744cm^{-1}的吸收表明该未知物含有羰基。

2812，2712cm^{-1}两处吸收是醛类化合物特征。结合 1744cm^{-1}的吸收可完全证实。

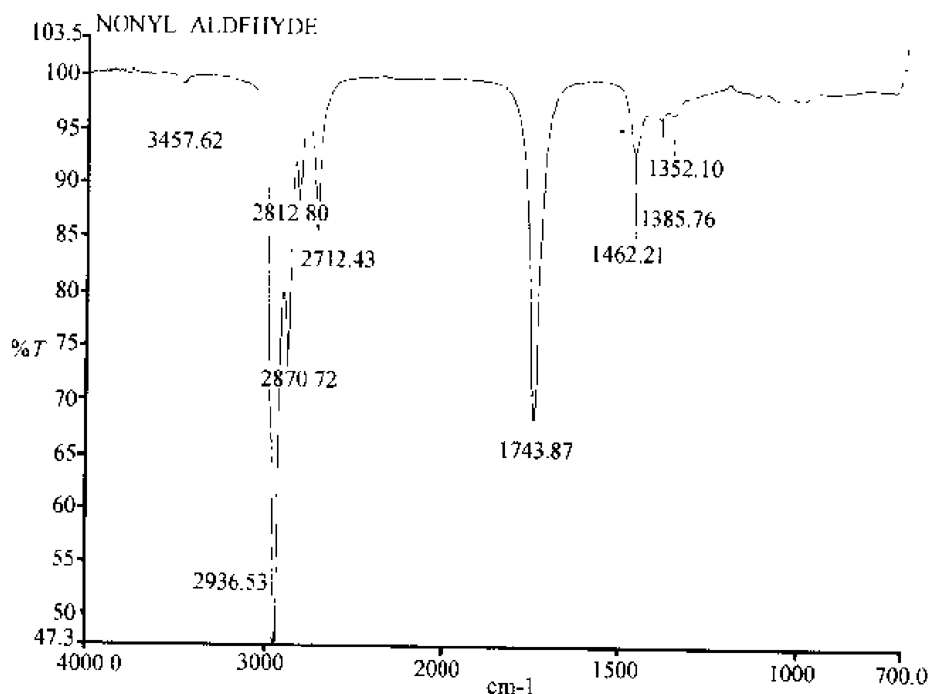


图 7.9

综合上面的分析可知，该未知物为含多个 CH_2 的醛（实际结果为 1-壬醛，nonyl aldehrde）。

7.5 红外光谱学近期发展

红外光谱学的发展是活跃的，多方面的。本书因论及几种谱学方法，这里我们仅介绍应用较重要、理论性较强的几个课题。

7.5.1 步进扫描

步进扫描（step scan）是傅里叶变换红外光谱 FTIR 的一种运行方式。步进扫描已有不短的历史，而重新兴起于 80 年代初期[2,3]。其原因为连续扫描（continuous scan，亦称快速扫描，rapid scan）具有一系列的优点，因而傅里叶变换红外光谱仪一直应用连续扫描。但随着光声光谱（photoacoustic spectroscopy，PAS），时间分辨光谱（time-resolved spectroscopy，TRS）等的发展，快速扫描不能达到高的要求，因而步进扫描又东山再起，发挥了重要的作用。

为了解步进扫描，我们简述快速扫描的原理。傅里叶变换红外光谱仪的核心部件是 Michelson 干涉仪（interferometer），其示意图如图 7.10 所示。

光源发出的红外线辐射经准直后其平行光束射到分束器上。分束器使一半辐射反射，另一半辐射透过。被分束器反射的一半辐射到达定镜，经定镜反射，透过分束器，穿越样品，到达检测器。由光源来的另一半辐射透过分束器到达动镜，经动镜反射后回到分束器，再经分束器反射，透过样品，到达检测器。动镜从某一固定起点以恒定的速

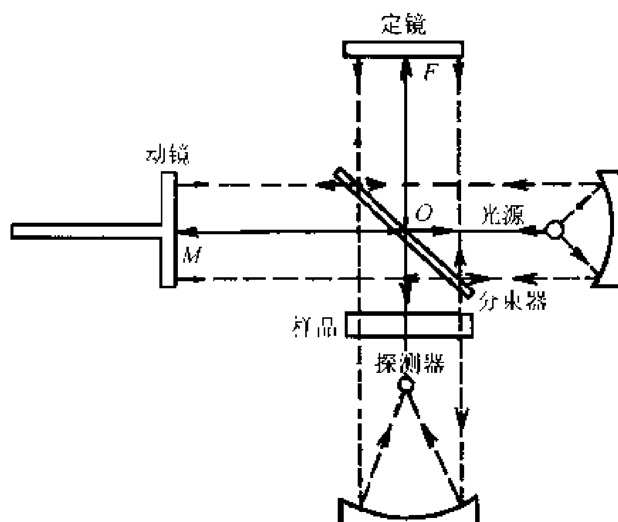


图 7.10　Michelson 干涉仪示意图

度向一侧运动，到达终点，这完成了一次扫描。以后动镜迅速地回到起点，视信噪比（S/N）的要求，周而复始地进行若干次累加扫描。

我们先考虑波数为 $\tilde{\nu}$ 的单色光经过 Michelson 干涉仪的情形。

由于定镜的位置是固定的，而动镜的位置是变化的，因此由光源射来，经分束器反射和透射的两光束回到分束器时具有变化的光程差。设该单色光的波长为 λ，当其光程差为零或为 $\lambda/2$ 的偶数倍时，两光束相位相同，有相长干涉（constructive interference）；当其光程差为 $\lambda/2$ 的奇数倍时，两光束相位相反，于是发生相消干涉（destructive interference）。经推导有：

$$I(t) = 0.5I(\tilde{\nu})\cos 2\pi[\tilde{\nu} \cdot 2vt] \tag{7-29}$$

式中　$I(t)$：作用于检测器的（交变）信号的强度；

$I(\tilde{\nu})$：入射光的强度，它是波数 $\tilde{\nu}$ 的函数；

v：动镜运动的速度；

t：动镜运动的时间。

设 $f = \tilde{\nu} \cdot 2v$，则（7-29）式成为：

$$I(t) = 0.5I(\tilde{\nu})\cos 2\pi ft \tag{7-30}$$

从（7-30）可知，检测器所检测的频率并非原来红外辐射的频率（波数 $\tilde{\nu}$），而是经动镜运动，调制出来的频率 f。在通常条件下，f 处于音频的范围。

综上所述，在利用单色光时，检测器得到的信号，即干涉图（interferogram），是随动镜的运动时间而变化的一条 cosine 曲线。当红外光源含几种频率（波数）的光时，检测器上则是几条 cosine 曲线的叠加，需注意的是每种频率的 $I(\tilde{\nu})$ 及 $I(t)$ 均是不同的。

实际的红外光源为具有一定频谱宽度的连续分布的光源，因而检测器得到的信号是（7-30）式的积分的结果，即得到一个总的干涉图。它在零光程差处有一个极大值（center burst），因为任一波长的单色光在该处均为相长干涉。偏离零光程差的位置，总的干涉光的强度则迅速下降。通过计算机进行傅里叶变换，把时域信号变成频域谱。有

关傅里叶变换的形象说明，请参阅图 1.11。

以上我们所讲述的：定镜不动，动镜匀速运动的扫描方式，称为快扫描。用这种扫描方式完成一次扫描速度快，通过累加扫描可以很快提高信噪比，这对于常规红外光谱的测试是很适宜的，因而从傅里叶变换红外光谱仪问世以来，几乎全部采用快扫描的工作方式。

随着红外光谱学的发展，当要进行一些特殊的红外光谱测试时，快扫描就显示了缺点。反之，若采用步进扫描，则有突出的优点，紧接于此小节之后的几小节即是其说明。

步进扫描仍是利用 Michelson 干涉仪。步进扫描和连续扫描不同之处在于红外辐射经定镜与动镜反射之后再到达分束器时，光程差随动镜运动的时间的变化是不同的；在快扫描时是一个连续的变化，在步进扫描时是阶梯性变化，如图（7.11）所示。

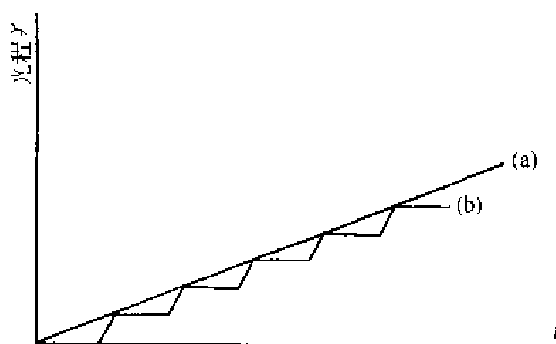


图 7.11 连续扫描（a）和步进扫描（b）的差别

怎样实现步进扫描？各仪器厂家有不同的设计。现介绍一种设计[4]。其动镜仍是以恒定速度向后运动，"定镜"则不是静止不动的了，它围绕一固定点作锯齿形运动。定镜由压电驱动器（piezoelectric actuators）控制，先匀速向后运动，经过某一时间间隔（决定于步进速度），然后快速向前，以后周而复始。在这样条件下，红外光分别经动镜和定镜反射之后，就产生了随时间是阶梯形变化的光程差。图 7.12 是其说明。

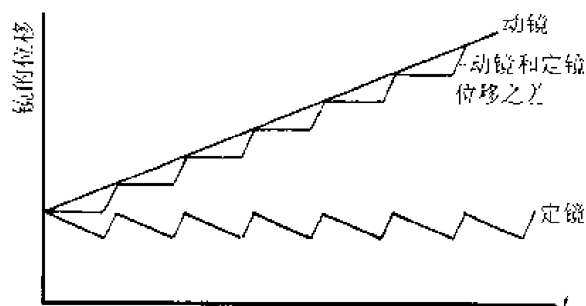


图 7.12 动镜的连续运动和定镜绕一固定点作锯齿形运动合成出阶梯形变化的光程差

从上述可知，无论采用何种实现方式，步进扫描和连续扫描的区别在于光程差随时间的变化。在步进扫描的方式中，在每一光程差的起点，经历一个尽可能短的设定时

间（setting time）之后，即进行采样，在采样时，光程差保持不变。由于采样时间有一定的长度，因此经累加可以达到足够的信噪比。

从上面的叙述可知：在连续扫描时，Michelson 干涉仪输出的调制频率是连续变化的；而在步进扫描时，调制频率则为某一选定的数值，如每秒改变 8 个光程差是 8Hz。在步进扫描时，还可以有第二个调制频率，这即是相调制（phase modulation，PM）。在进行相调制时，定镜有更复杂的运动，即在每一步时加上一个抖动（dither），此时光程差对时间的关系如图 7.13 所示。

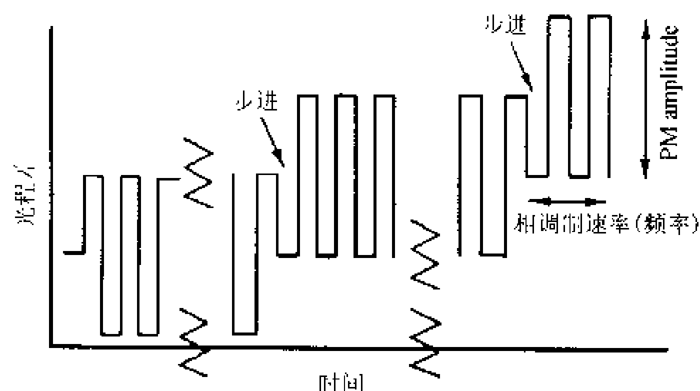


图 7.13　相调制时光程差对时间的关系

相调制的振幅，即在每一步时光程差变化的幅度为 0.316nm（$0.5\lambda_{He-Ne}$）到 1.264nm（$2\lambda_{He-Ne}$）。相调制的频率则从 5Hz 到 1kHz。相调制的频率应比步进的频率快得多。

关于相调制的应用我们将在 6.5.2 光声光谱中说明。

上面我们比较详细的讨论了连续扫描和步进扫描在采样上的差别，作为对傅里叶变换红外光谱学的原理的了解，二者除采样之外是相似的，就毋庸赘述了。

需补充的是，一些傅里叶变换红外光谱仪既可以快扫描操作，也可以步进扫描运行。

步进扫描的优点和用途可通过下面几小节了解。

7.5.2　光声光谱

光声光谱（photoacoustic spectoscopy，PAS）是吸收光谱中的一项特殊技术，现我们的讨论仅限于红外光声光谱。

下述样品难以采用常规红外测定，但可用红外光声光谱法进行测定：

（1）强吸收、高分散的样品，如深色催化剂等。由于其强吸收、强散射，常规测量困难。

（2）制样困难的样品：如橡胶和一些高聚物，它们不能被粉碎因而不能采用溴化钾粉压片或用石蜡油调糊；又不能用溶剂溶解以制薄膜或用溶液池测定。

（3）必须进行无损分析的样品，如生物样品或古文物等（测定其表层）。

进行光声光谱测定时，将样品放于光声池中。光声池是密闭的，其上有一个可以通

过红外辐射的光学窗口，池内充满不吸收红外光的气体。经调制的交变的红外光束透过光学窗照射到样品上，样品吸收红外光的能量，重要的途径即是将吸收的能量转化成热能释放出来。热传到样品表面，再传到气体。由于光声池是密闭的，因此光声池内将产生气体压力的波动。由于红外光的强度是周期性变化的，因而气体压力的变化也是如此。气体压力变化产生声音，经微音器检测，产生电信号，该信号经前置放大器放大后输入傅里叶变换红外光谱仪的主放大器及信号处理系统。同样经傅里叶变换，将干涉信号转变为吸收光谱图。

光声光谱除不需制样可作无损分析之外，一个重要的用途是可以作样品剖面的深度分析，这对于复合材料等的研究很重要。之所以能作剖面深度分析是因为有下述公式：

$$\mu_s = \left(\frac{\alpha}{\pi f}\right)^{1/2} \tag{7-31}$$

式中 μ_s 为固体的热扩散深度（thermal diffusion depth）；

α 为固体的热扩散率（thermal diffusivity）；

f 为调制频率（modulation frequency）。

由于有：

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho C} \tag{7-32}$$

式中 κ 为固体的导热率（thermal conductivity）；

ρ 为固体的密度（density）；

C 为固体的热容（heat capacity）。

因而式（7-31）可表为：

$$\mu_s = \left(\frac{\kappa}{\pi\rho C f}\right)^{1/2} \tag{7-33}$$

或：

$$\mu_s = \left(\frac{2\kappa}{\rho C\omega}\right)^{1/2} \tag{7-34}$$

在式（7-34）中，利用了

$$\omega = 2\pi f \tag{7-35}$$

式中 f，ω 分别为调制频率和角调制频率（angular modulation frequency）。

从前面关于 μ_s 的三个表达式我们知道，当 f 或 ω 不同时，热波抵达样品的深度不同，因而由光声光谱所得到的结构信息所涉及的样品深度也不同。当 f 或 ω 很高时，结构信息（近似）仅为样品表层，当 f 或 ω 逐渐降低时，结构信息相应地由表及里，内层结构信息的比例逐渐加大。

如果采用快扫描，也就是连续扫描，按 $f = \tilde{\nu}2v$ 式，调制频率 f 和红外辐射波数 $\tilde{\nu}$ 成正比，因而不同波数的红外辐射所达到的样品深度是不一样的。这对于用光声光谱来作样品的深度剖面分析是不利的。

采用步进速度，则可去除快扫描的这一缺点，因为在采集一张红外谱的全过程中，只使用一个步进速度，即只有一个调制频率，没有调制频率随红外辐射的波数而变的问题。当然，也可以采用一个较低的步进频率，同时采用一个较高的相调制频率。由于检出信号经锁定放大器（lock-in amplifier，LIA）放大，而锁定放大器调到相调制的频率，因而检测到相调制频率的信号。此时上述公式中的调制频率即为相调制频率。当使用不同的相调制频率时，可以得到不同剖面深度的结构信息。

M.G.Sowa 等人用光声光谱作了牙齿的深度剖面分析[5]。采用步进扫描（他们所使用的仪器可以在两种扫描中选择），调制频率分别为 200 和 400Hz 时，红外谱峰的相对强度有很大的变化，当调制频率为 400Hz 时，约 $600cm^{-1}$的磷酸盐吸收峰相对于约 $1600cm^{-1}$的蛋白质酰胺吸收峰增强，这说明牙齿表面富含磷酸盐。

用光声光谱来作样品的深度剖面分析还可以用不同相角的光声信号来完成[5,6,7,8]在作这样的步进扫描实验时，调制频率是固定的，测得的信号的相位（phase）则是变化的。如果红外辐射仅到达样品的表层即反射出来，所需时间很短，相角也很少变化。如果红外辐射到达样品一定的深度再反射出来，这时就有一个相位的滞后（phase lag）因此，选出不同相位的光声信号，这就得到涉及不同深度的结构信息。

由锁定放大器可以得到不同相角的光声信号。相角则是由下式计算的：

$$\Phi = \tan^{-1}\frac{Q}{I} \tag{7-36}$$

式中 Φ 为相角；

I 为同相分量（in-phase component），即无滞后时的信号；

Q 为正交（in-quadrature）分量，即相角为 90°时的信号。

光声光谱的另一重要进展为采用数字信号处理（digital signal processing，digital signal processor，DSP）[8,7]。当采用 400Hz 的相调制频率时[8]，其时畴信号经傅里叶变换可看到 400Hz，1200Hz，2000Hz，2800Hz，3600Hz 的分量，这是因为一个频率为 f 的方波可表为：

$$\sin(f) + \frac{1}{3}\sin(3f) + \frac{1}{5}\sin(5f) + \frac{1}{7}\sin(7f) + \frac{1}{9}\sin(9f) + \cdots\cdots$$

第一章的图 1.12 就是其说明。因而作用于样品的经调制的红外辐射，实际有多个分量（随着频率的增高，振幅不断减小）。采用 DSP 软件，可以同时得到几种调制频率的光声信号。

另外尚需补充一点，光声光谱的信号强度反比于调制频率 f。当采用快扫描时，由于高波数的调制频率较高，因而信号较弱。在步进扫描时，这个缺点也得到了克服。

从上述可知，在光声光谱的测量中，采用步进扫描在几方面都具有优势。

7.5.3 时间分辨光谱

时间分辨光谱（time resolved spectroscopy，TRS）是研究瞬态（transient）变化的一种光谱学方法。

前面所讨论的红外光谱主要是用作物质结构表征的重要分析工具。如采用时间分辨光谱，就可以研究样品的动态物理和化学变化过程。物理过程如高聚物薄膜在周期性的拉伸下分子的滑动，微晶的再取向，基团的弛豫等。研究化学变化（主要研究可逆性化学变化，但采用一定方法也可以研究不可逆性化学变化）则可研究瞬变中间体（species）。时间的分辨率可以是毫秒（ms），微秒（μs），纳秒（ns），当然是越短越好，但这要看如何来实现。

作为傅里叶变换红外光谱法来讲，由 Michelson 干涉仪扫描进行采样所得的是一时域信号。这里的时间是动镜运动的时间（因而也是动镜运动的距离）。时域信号经傅里

叶变换得到频域谱，这个过程我们可以表述为：

$$F(t) \longrightarrow F(\omega)$$

时间分辨光谱一般研究周期性的变化，我们要了解在周期中任一时间 T 的状态，因而我们所研究的对象为 F（t，T），即是两种时间的函数。这种情形和二维核磁共振谱有类似之处：t 相当 t_2，是采样的时间；T 相当于 t_1。只不过在二维核磁共振谱中 t_1 为脉冲序列中的某个变化的时间间隔，而现在 T 是周期性变化中的某个时间。

为分辨 t 和 T，要完成时间分辨光谱的测量，就要在任一选定的 T 时刻，完成：

$$F(t,T) \longrightarrow F(\omega,T)$$

我们先看快扫描的情形。当动镜运动，并进行采样时，t、T 都在变化，因而若不采用特殊的方法，就不能完成时间分辨光谱的测量。现在以快扫描方式研究时间分辨光谱的方法称为时间分组（time-sorting）法，其原理如图 7.14 所示[9]。

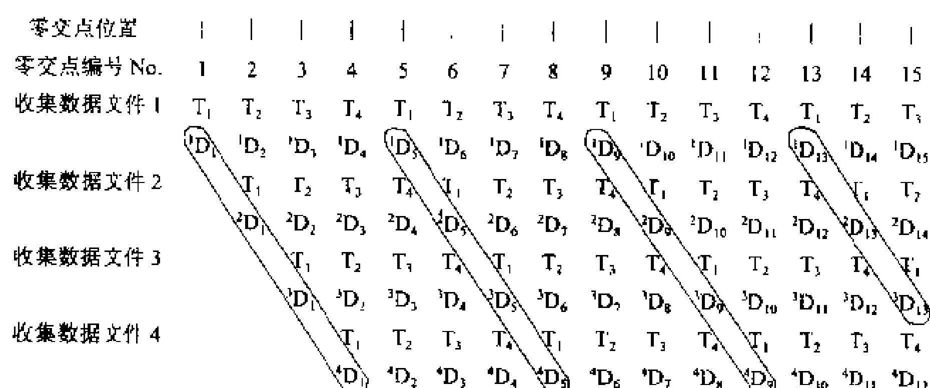


图 7.14　时间分组法原理（一）

现解释如下：

傅里叶变换红外光谱仪是实行等间隔取点采样的，等间隔的控制则是由 He-Ne 激光干涉仪来完成。Michelson 干涉仪的动镜运动，在产生红外辐射的干涉图的同时，动镜也反射 He-Ne 激光束，因而得到 He-Ne 激光的干涉图。它也是一个余弦曲线。每当余弦波通过零点时（称为零交点，zero crossing），进行对测试样品的采样。在图 7.14 中的第一行，我们画出了 He-Ne 激光的零交点。在每个零交点均进行采样。

现假设每四次零交点重复一次周期性的变化，即 T_1 到 T_4 构成一个循环。在第一次实验时，采样从 No.1 零交点开始，每个零交点均采样，所有数据存于收集文件 1。在第二次实验时，从 No.2 零交点开始，仍是每个零交点均采样，所有数据存于收集数据文件 2。依此类推，直到第四次实验结束。收集的数据以 D 表示，其左上角标号表示实验的次数，其右下角标号表示采样的顺序号。

以上所得的数据，按相同的 T_i（如图 7.14 中对 T_1 所画的框记）进行重组合并，则如图 7.15 所示。

按 T_i 将采样数据重组合并之后，图 7.15 的每一行中，T_i 已不再是变量，且每个零交点均有采样，将同一行数据进行傅里叶变换，得到在 T_i 时刻的频域谱，即时间分辨光谱。若信噪比不够，可重复累加。

从上面的分析可知，进行时间编组法实验时，所有采样数据均是得到利用的，因而

零交点位置	│	│	│	│	│	│	│	│	│	│	│	│	│	│
零交点编号 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
重组合并 T_1 数据	$^{1}D_1$	$^{2}D_1$	$^{3}D_1$	$^{4}D_1$	$^{1}D_5$	$^{2}D_5$	$^{3}D_5$	$^{4}D_5$	$^{1}D_9$	$^{2}D_9$	$^{3}D_9$	$^{4}D_9$	$^{1}D_{13}$	$^{2}D_{13}$
重组合并 T_2 数据		$^{1}D_2$	$^{2}D_2$	$^{3}D_2$	$^{4}D_2$	$^{1}D_6$	$^{2}D_6$	$^{3}D_6$	$^{4}D_6$	$^{1}D_{10}$	$^{2}D_{10}$	$^{3}D_{10}$	$^{4}D_{10}$	$^{1}D_{14}$
重组合并 T_3 数据			$^{1}D_3$	$^{2}D_3$	$^{3}D_3$	$^{4}D_3$	D_7	$^{2}D_7$	$^{3}D_7$	$^{4}D_7$	$^{1}D_{11}$	$^{2}D_{11}$	$^{3}D_{11}$	$^{4}D_{11}$
重组合并 T_4 数据				$^{1}D_4$	$^{2}D_4$	$^{3}D_4$	$^{4}D_4$	$^{1}D_8$	$^{2}D_8$	$^{3}D_8$	$^{4}D_8$	$^{1}D_{12}$	$^{2}D_{12}$	$^{3}D_{12}$

图 7.15 时间编组法原理（二）

这样的设计是很合理的。但该法对样品体系及仪器的再现性均有严格的要求，因而成功不易。

下面我们讨论在步进扫描模式时如何来取得时间分辨光谱。

用步进扫描模式来完成时间分辨光谱要容易得多。在采样之后也要进行数据处理，其实现如图 7.16 所示。

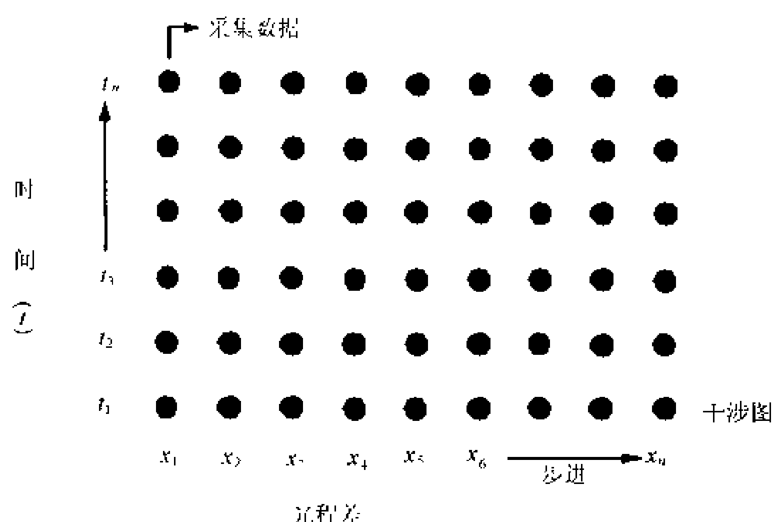


图 7.16 步进扫描模式完成时间分辨光谱数据重组方式

从步进扫描的讨论可知，当干涉仪以步进扫描模式运行时，在每一光程差，采集若干数据（即图 7.16 中的每一列）。在对每个光程差的采样终结之后，将 t_i 的数据（图 7.16 中的各行）重组，此时的 t_i 实则前述的 T_i，这就组成相同 T_i（即时间分辨所要求的）干涉图数据，经傅里叶变换，得到时间分辨光谱。

在步进扫描时，在任一光程差开始的时刻，开始触发样品体系（随即开始周期性的变化），其同时，经过一个尽可能短的设置时间即开始采样。在采样时，是快速通、断的，如图 7.17 所示。

在同一光程差时，采样的周期假设为 5μs（如每采 4.5μs 间隔 0.5μs），因此时间的分辨即为 5μs。现今先进仪器的时间分辨率已达 5ns。

对比步进扫描和快扫描实现时间分辨光谱的测定过程，我们可以了解：在步进扫描时，易于完成时间分辨光谱的实验，且时间分辨率较高，这再次体现了步进扫描的优点。

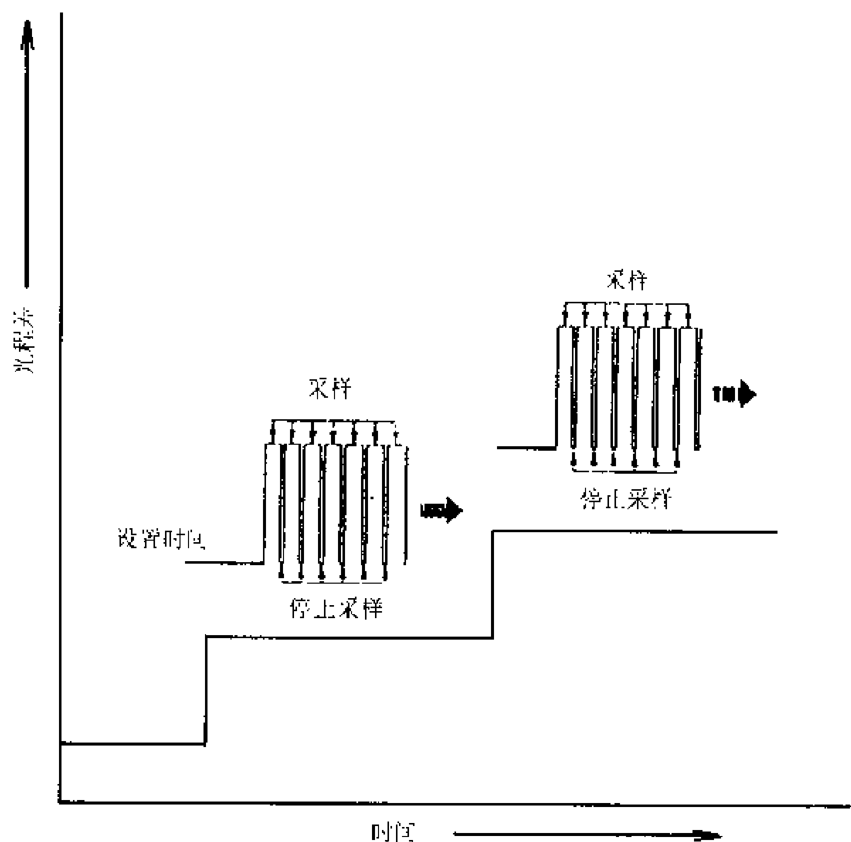


图 7.17 时间分辨实验步进扫描时的采样

以上我们讨论了时间分辨光谱的实验。它多用于样品体系周期性的变化。利用这样的方法，也可以研究不可逆过程，如不可逆反应。这时就需采用有效的流通系统，快速地把反应体系清除，重新开始新的反应体系。

时间分辨光谱的一个重要用途就是二维红外光谱，我们在下面讨论。

7.5.4 二维红外光谱

二维红外光谱（two dimensional infrared spectroscopy，2D IR）的概念是由野田勇夫（Isao NODA）等人在 80 年代后期创立的[10,11]。它的产生受二维核磁共振谱的启迪，二维红外光谱的图形外观及其解释也与二维核磁共振谱中的同核位移相关谱类似。因而他们也称之为二维红外相关谱（correlation spectroscopy）[12]。但是光谱与波谱毕竟有着巨大的差别，因而二维红外光谱从产生的机制、实现的方法、到仪器及谱图等方面都有其自身的特点。

1. 二维红外光谱的原理

概括地讲，二维谱表现与两个频率相关的函数。在核磁共振中，我们采用脉冲序列，逐渐增长脉冲序列中的某一时间间隔而产生二维谱。这种方法很理想，但不能应用于红外光谱，因为每种仪器方法有着不同的时标（time scale）。时标与频率互为倒数关

系。核磁共振所用频率为 10^8Hz，时标为 10^{-8}s。考虑因分子内部运动、化学交换等引起化学位移 δ 值产生变化（用频率之差 $\Delta\nu$ 来表示），此时实际时标为 $\frac{1}{\Delta\nu}$，已经相应于毫秒数量级。在红外光谱中，红外光频率为 10^{12}—10^{13}Hz，故时标为 10^{-12}—10^{-13}s。如此快速的时标，不可能用脉冲序列中的时间间隔来实现。因此为产生二维红外光谱，必须采用新的途径。

人们使用某种微扰以激发被测体系的分子。此微扰是周期性的，被激发的分子的弛豫过程慢于红外光谱的时标，因而可用前述的时间分辨技术，检测动态过程，经处理得到二维红外光谱。

从原理上讲，采用的微扰可以是光的、电的、热的、磁的、化学的或机械的。就已有的文献来看，样品多为薄膜状，一般采用周期性的拉伸。液晶样品则是加交变电场。

下面介绍二维红外光谱的基本理论[11]。

1）动态光谱（dynamic spectrum）

二维红外光谱的产生基于由外部微扰所产生的样品体系的动态变化的检测。外部微扰引起样品分子的激发，其局部环境产生变化，所检测的瞬态光谱也就有相应的变化。这种变化的瞬态光谱称为动态光谱。对红外光谱而言，典型的动态光谱表现为吸收峰强度的变化，位置（波数）的移动和方向性吸收（directional absorbances）即二色性（dichroism）的改变。

当微扰的强度低时，所引起的体系的变化是可逆的，诱导的光谱的变化也是可逆的且与所用的微扰的强度成正比。

一般情况下，体系与时间有关的红外吸收可表示为下列公式：

$$A(\nu,t) = \overline{A}(\nu) + \widetilde{A}(\nu,t) \tag{7-37}$$

式中 $A(\nu, t)$：存在微扰作用时在波数 ν 的红外吸收；

$\overline{A}(\nu)$：准静态（quasistatic）分量，无微扰时的正常吸收；

$\widetilde{A}(\nu, t)$：微扰诱导的红外吸收的变动，即体系的动态吸收谱。

2）动态红外线性二色性（dynamic IR linear dichroism，DIRLD）

如果采用一对线性偏振的（linearly polarized）红外光 $I_{\parallel}$ 和 $I_{\perp}$（$I_{\parallel}$ 与微扰方向平行，$I_{\perp}$ 则与之垂直）来代替通常的红外光束，可以得到更好的动态吸收谱。

微扰是有方向性的，因而与分子振动相联系的偶极跃迁矩（dipole-transition moment）的重定向（reorientation）也就具有方向性，这导致了红外吸收的各向异性，即具有二色性：

$$\Delta A(\nu) = A_{\parallel}(\nu) - A_{\perp}(\nu) \tag{7-38}$$

式中的 $A_{\parallel}(\nu)$ 和 $A_{\perp}(\nu)$ 分别表示用 $I_{\parallel}$ 或 $I_{\perp}$ 时的红外吸收。这两项分别都包含静态分量和动态分量，即均可用（7-37）式来描述。故（7-38）式可改写为：

$$\Delta A(\nu,t) = \Delta\overline{A}(\nu) + \Delta\widetilde{A}(\nu,t) \tag{7-39}$$

式中 $\Delta A(\nu, t)$：在波数 ν 处，微扰作用下的二色（$I_{\parallel}$ 和 $I_{\perp}$）吸收差；

$\Delta\overline{A}(\nu)$：无微扰时的准静态二色吸收差；

$\Delta\widetilde{A}(\nu, t)$：微扰作用下的动态二色吸收差。

3）正弦微扰

前面我们已讲过微扰是周期性变化的，强度小的。当微扰取正弦波形变化时，数学处理最简单，因而我们写出：

$$\tilde{\varepsilon}(t) = \tilde{\varepsilon}\sin\omega t \tag{7-40}$$

式中 $\tilde{\varepsilon}(t)$：对体系所加的微扰；

$\tilde{\varepsilon}$：微扰的振幅；

ω：微扰的角频率。

在此条件下，式（7-39）中的 $\Delta\widetilde{A}(\nu, t)$ 变为：

$$\Delta\widetilde{A}(\nu,t) = \Delta\widetilde{A}(\nu)\sin[\omega t + \beta(\nu)] \tag{7-41}$$

注意到此时的动态二色吸收差有其振幅 $\Delta\widetilde{A}(\nu)$，也有相角 β，它是 ν 的函数

动态二色吸收差 $\Delta\widetilde{A}(\nu, t)$ 可以表示为两项正交的分量：

$$\Delta\widetilde{A}(\nu,t) = \Delta A'(\nu)\sin\omega t + \Delta A''(\nu)\cos\omega t \tag{7-42}$$

式中 $\Delta A'(\nu)$ 为同相（in-phase）光谱；

$\Delta A''(\nu)$ 为正交（quadrature）光谱；

其余符号意义同前。

4）相关分析

二维红外光谱要表达的是不同吸收峰之间的相关性，因此先讨论对于两个不同波数的动态红外二色性信号的交叉相关函数（cross-correlation function）$\chi(\tau)$：

$$\chi(\tau) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}}\Delta\widetilde{A}(\nu_1,t)\cdot\Delta\widetilde{A}(\nu_2,t+\tau)\mathrm{d}t \tag{7-43}$$

式中 T 为相关周期，积分的界限。为简化计算，积分取一很长的时间，即 $T\to\infty$；

τ 为相关时间，是测量两个动态二色信号的时间间隔，一般取 $\tau=\dfrac{\pi}{2\omega}$；

ν_1 和 ν_2 为两个独立的波数。

由于体系仅有一个微扰，其角频率为 ω，此时（7-43）式可简化为：

$$\chi(t) = \Phi(\nu_1,\nu_2)\cos\omega t + \Psi(\nu_1,\nu_2)\sin\omega t \tag{7-44}$$

式中

$\Phi(\nu_1, \nu_2)$ 为同步相关（synchronous correlation）强度，它表征同时测量（波数不同的）两个信号的相关性（coherence）；

$\Psi(\nu_1, \nu_2)$ 为异步相关（asynchronous correlation）强度，它表征在相隔 τ 时测量（波数不同的）两个信号的相关性。

经计算有：

$$\Phi(\nu_1,\nu_2) = 0.5[\Delta A'(\nu_1)\Delta A'(\nu_2) + \Delta A''(\nu_1)\Delta A''(\nu_2)] \tag{7-45}$$

$$\Psi(\nu_1,\nu_2) = 0.5[\Delta A''(\nu_1)\Delta A'(\nu_2) - \Delta A'(\nu_1)\Delta A''(\nu_2)] \tag{7-46}$$

画出同步、异步相关强度对两个独立波数 ν_1、ν_2 的图就得到二维红外谱，或更准确地说，二维红外相关谱。

2．二维红外光谱的外观及其解释

二维红外光谱是由对 $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ 和 $\Psi(\nu_1, \nu_2)$ 作图产生的，因此二维红外光谱有两种：同步相关谱和异步相关谱。下面分别讨论。

1）同步相关谱

二维红外同步相关谱的示意图如图 7.18 所示。

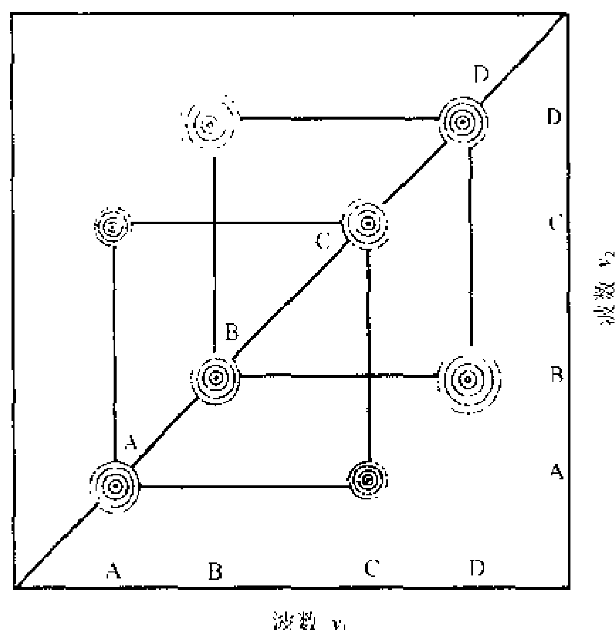


图 7.18 二维红外同步相关谱示意图

从图 7.18 可知二维红外同步相关谱的外观和 COSY 相似。图形呈正方形。图中的峰分为对角线峰和对角线外的峰，对角线峰又称为自动峰（autopeak）。对角线峰的位置和通常的（一维）红外谱的峰位相符。重要的信息来自对角线外的峰，与 COSY 一样，称作交叉峰（cross peak）。任一交叉峰对应着两个波数的红外峰，它表明相应于这两个红外吸收峰的官能团之间存在着分子内的相互作用或连接关系。

交叉峰有正、负之分，它反映动态光谱响应的相对方向。假如两个谱峰强度以同一方向变化（同时增强或同时减弱），其交叉峰为正。反之若两个谱峰强度以相反方向变化，则交叉峰符号为负。

2）异步相关谱

二维红外异步相关谱的示意图如图 7.19 所示。

二维红外异步相关谱仍呈正方形，但其图中无对角线峰，仅有对角线外的峰，即交叉峰。异步相关谱中的交叉峰表明与它相应的两个红外吸收的偶极跃迁矩的重定向行为是独立的，因此这种“相关峰”正好说明与这两个吸收所对应的官能团没有相互连接、相互作用的“相关”。

异步相关谱的峰也有正、负号之分，它反映了所对应的两个偶极跃迁矩重定向的相对快慢。

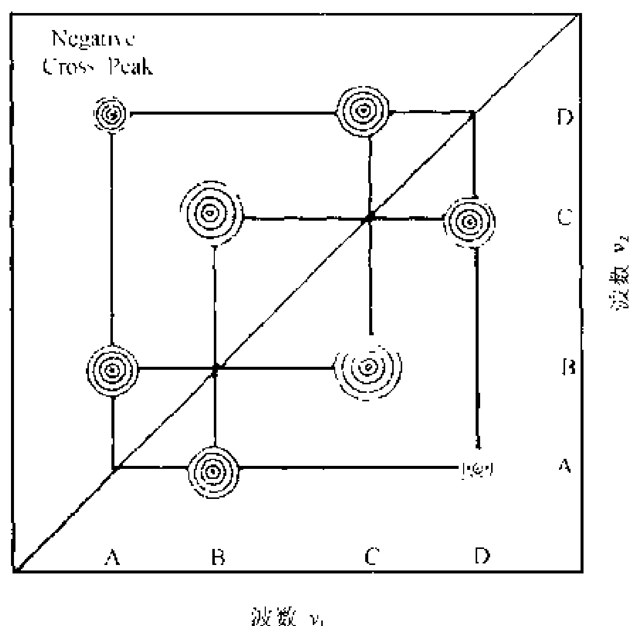


图 7.19 二维红外异步相关谱示意图

3. 二维红外光谱的应用

二维红外光谱出现的时间还较短，因而它的应用也正处于不断发展之中。文献[12]对 1993 年以前的应用有较好的综述。

利用二维红外，对高聚物薄膜作过很多工作。一般是对薄膜施加周期性的、正弦波形变化的外加张力。例如研究无规（atactic）聚苯乙烯和低密度的聚乙烯的混合物[13]，在同步相关谱中清晰地显示了 $1454cm^{-1}$ 和 $1495cm^{-1}$ 的交叉峰以及 $1466cm^{-1}$ 与 $1475cm^{-1}$ 的交叉峰，它们分别属于聚苯乙烯和聚乙烯。在异步相关谱中，则显示了 $1454cm^{-1}$ 与 1466，$1475cm^{-1}$ 的交叉峰，$1495cm^{-1}$ 与 1466，$1475cm^{-1}$ 的交叉峰。这说明在同一微扰下，聚苯乙烯和聚乙烯有不同的动态行为，即它们的分子是分开的。另外，从异步相关谱可知在 $1454cm^{-1}$ 峰的旁边还有一个 $1459cm^{-1}$ 峰（在一维谱中，两个谱峰完全并成一个峰了）。$1459cm^{-1}$ 峰归宿于聚苯乙烯主链的 CH_2。有趣的是在异步相关谱中有 $1459cm^{-1}$ 和 $1454cm^{-1}$；$1459cm^{-1}$ 和 $1495cm^{-1}$ 的交叉峰，这说明聚苯乙烯主链 CH_2（$1459cm^{-1}$）和其苯环支链（$1454cm^{-1}$，$1495cm^{-1}$）具有不同的活动性（mobility）。这样的信息若不用二维红外是得不出的。

由于液晶广泛地应用于显示器件并有望用于低功率的光阀（light value），研究其次分子（submolecule）在电场作用后的重定向就很有必要。采用交变电压作为微扰，对 4-戊基-4'-腈基联苯（ N≡C—⟨○⟩—⟨○⟩—$(CH_2)_4CH_3$ ，简称 5CB）进行二维红外研究[14]，在其同步相关谱中显示了 $2226cm^{-1}$（ —C≡N— ）和 1606，$1496cm^{-1}$（苯环）的交叉峰，这说明腈基和苯环构成了一个刚性的核心。从异步相关谱则知戊基和这个刚性核心有不同的重定向速度。

特别需要强调的是二维红外谱对提高红外谱峰分辨的作用。由于凝聚相样品的红外

谱所固有的较宽的线型，红外谱图中的谱峰（更确切地应称为谱带）的重叠会是严重的。在这样情况下提高红外谱仪的分辨能力并不能奏效。通常采用的去卷积（deconvolution）、二阶导数分峰常基于一定的模型和假设，而现在的二维红外谱则是完全客观地、清晰地显示了未重叠的谱峰（带）的位置，因而对提高红外谱图的分辨能力有一个重大的飞跃。正因为这个原因，人们对若干生物样品进行了二维红外的研究。蛋白质酰胺Ⅰ带（反映蛋白质分子的二级结构，请参阅10.3）的重叠得以很好分辨开。此外，在同步相关谱中可看到处于同一个二级结构（如 α-螺旋）的基团的交叉峰，这有望成为复杂的生物样品的二维红外指纹（fingerprints）。

前面已讲过所用的微扰常为正弦波形的，后来已发展到任意波形[12]（仍能计算出 Φ 和 Ψ，因而仍可以用二维红外来研究），现又推广到非周期性微扰（第十章参考文献[57]），可以预料二维红外将有更宽的应用前景。

7.5.5 红外显微镜和化学成象

红外显微镜（IR microscope）诞生于80年代初期，是傅里叶变换红外光谱仪的一个重要附件。高光通量的光束被高精度地聚焦在样品微小的面积上，使得测量灵敏度大大提高。一般检测限量都在 ng 级，个别物质能测到 pg 级。

现今较好的红外显微镜是透射、反射式红外显微镜。当微小样品能透过红外辐射时可直接作透射红外光谱；当需测定的样品在不透明物体表面时，可测定反射红外光谱，进行无损分析。

在红外显微镜中可见光与红外光沿同一光路，用可见光可在显微镜下直接找到需分析的微区（可小至 10μm 直径），并可将其拍照或摄像。保持镜台不动，即测量所选微区的红外光谱。

图 7.20 是我们进行枪击残留物（gun shot residue，GSR）研究所得的谱图。在射击前，手上贴上双面胶纸，射击后揭下胶纸，找到微小颗粒，作的透射红外光谱。

我们从图 7.20 可以看到，虽然样品量极少，但所得到的红外谱是完好的。图中可看到 1426，1032，1008cm^{-1}的强吸收，它们归属于硝化纤维中的硝基吸收，这说明54式手枪子弹火药的主要成分为硝化纤维。

下面我们考虑用红外显微镜来研究一个微小区域。设想样品台沿水平的 x，y 两坐标轴有序的移动，而每次移动的距离则等于每次测定的跨距。对该微小区域全面地扫描之后，则可得到该区域的每个“面积元”的红外图。这对于非均相的样品，可得到重要的结构信息。利用软件，可选出某一固定的吸收频率，按吸收的强弱，将该区域用图象的形式表现出来，这即是化学成象（chemical imaging）。有时样品的可见光图象无大的反差，即看不清楚，但可以得到清楚的化学成象。而且由于所选频率可变，因而可以得到不同的官能团的分布信息，因而化学成象是一种重要的研究方法。

由于现在是以振动光谱来完成化学成象，因而称作振动光谱成象（vibrational spectroscopic imaging）。用核磁共振（加线性梯度场）可以得到质子分布的空间成象（磁共振成象 magnetic resonnance imaging，MRI）或按官能团的化学成象，但均属于医学诊断的应用，故本书未予介绍。

上述逐点记谱的方法虽然可以得到好的结果，但操作太费时（几个小时才能完成）。

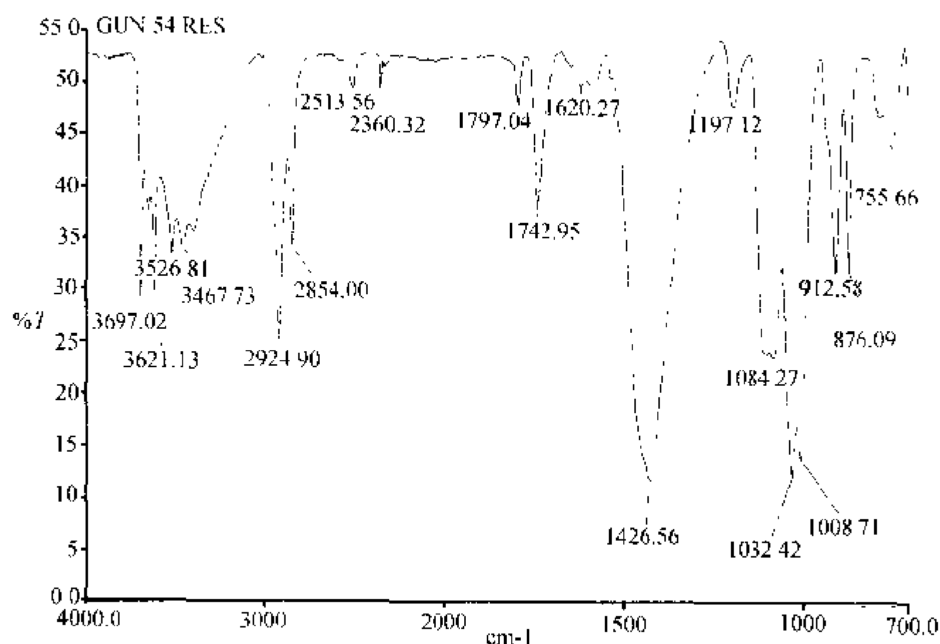


图 7.20 国产 54 式手枪射击残留物透射红外光谱

现在已有先进的设备，这就是采用焦平面阵列检测器（focal plan array detector）[15]。它由两维紧密排列的检测器组成：64×64（=4096）或 128×128（=16384）个检测器。阵列检测器和步进扫描的 Michelson 干涉仪配合，样品的光路中经修改（加入直径 150mm 的 CaF_2 成象透镜，阵列检测器则置于焦点平面上）。干涉仪每到达一个新的光程差位置时，各检测器同时记录，由于是步进扫描，因而在同一光程差的数据可进行累加、平均。数据处理之后就大大减少了数据储存量。步进扫描依次进行，如 256 个光程差位置，这样就记下 256 个时畴数据，经傅里叶变换，得到分辨率为 16cm^{-1}的红外谱。由于现在是阵列检测器，因而产生了多至 16384 张红外谱。如要提高光谱的分辨率，则需要增加时畴点数目（即增加步进扫描的步进数）。但因数据量已达 40 兆节（mega bytes），因而再增加有困难，但原理上是可行的。这样的操作较上述的逐点记谱大大地节省了时间。

检测器用 InSb 或 MCT 检测器，前者检测波数范围为 1975—3950cm^{-1}（5060—2530nm）。E.N.Lewis 等人研究猴脑组织[15]，选 2920cm^{-1}和 3295cm^{-1}作图，分别反映了类脂体（lipid）和蛋白质的分布。

7.5.6 GC/FTIR

有了 GC/MS（5.6.1）的基础，就容易了解 GC/FTIR 了。气相毛细管色谱是高效的分离方法，可以把很复杂的混合物一个个分离开，但要把每个组份鉴定好，单用质谱数据是不够的。现把分离出的各组份，再测定其红外光谱，当然很有意义。尤其是如果采用与 GC/MS 系统相同的 GC 条件（毛细管色谱柱及操作条件），一个个组份的质谱图和红外图可以关联起来。

由于 FTIR 仪器也具有计算机系统，因而与 GC/MS 类似，也就由它产生重建色谱

图并进行谱图检索。

GC/FTIR 的最大优点为易于对未知物组份所含官能团作出判断。其缺点为比 GC/MS 灵敏度低很多。它们的共同限制是未知物能进行气相色谱的分离。

在解析 GC/FTIR 的谱图时，要注意气相红外谱图和凝聚相红外谱图的差别。下面列出甲醇的红外谱图（图 7.21）和其气相的红外谱图（图 7.22），二者是有明显区别的，特别是羟基部分，因在气相时，氢键缔合作用大为减弱故吸收波数大大增加

对于其它官能团，气相红外图常也有吸收波数的位移。

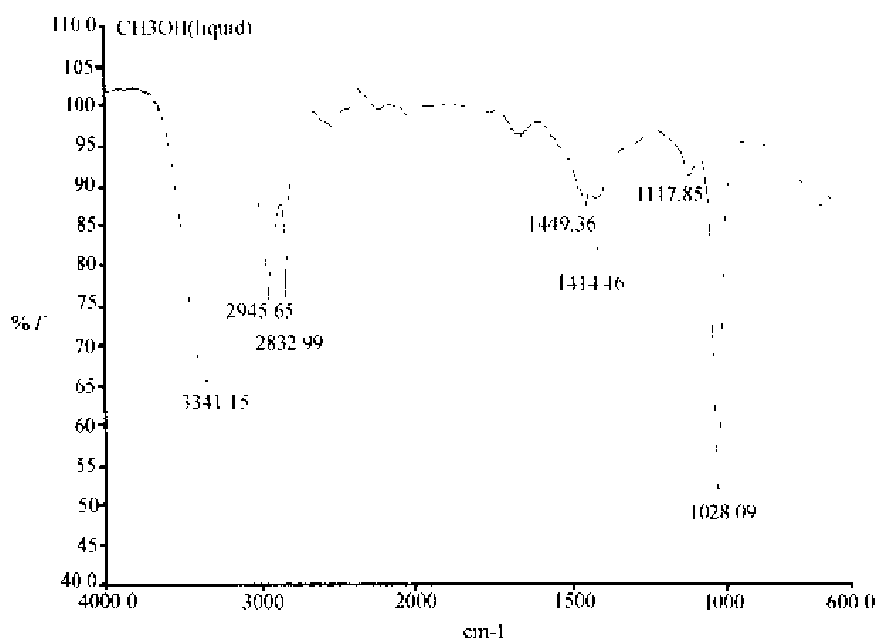


图 7.21 甲醇（液相）红外光谱

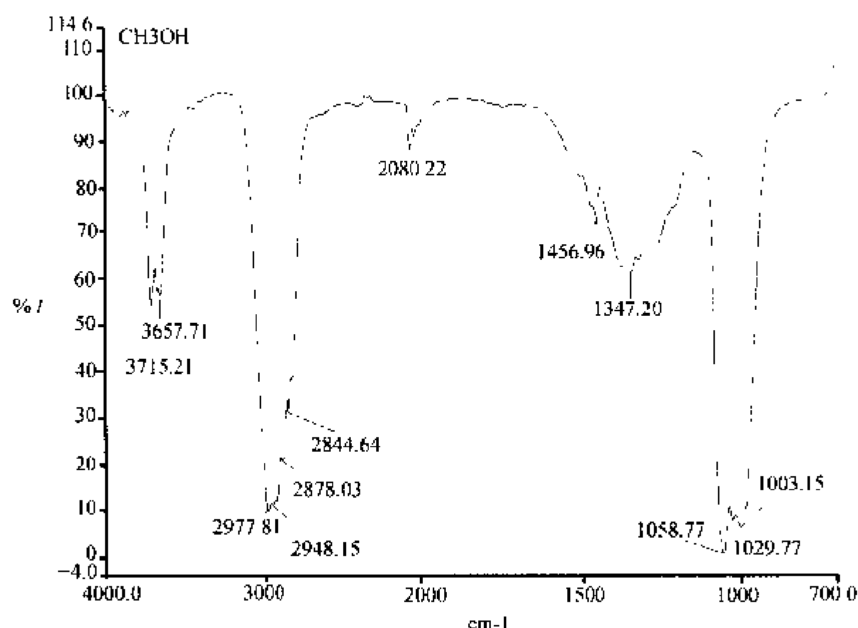


图 7.22 甲醇（气相）红外光谱

7.6 拉曼光谱的原理及应用

拉曼光谱和红外光谱同属分子振动光谱，但就原理而论，二者却有很大的差别：红外光谱是吸收光谱，而拉曼光谱则是散射光谱。

当一束入射光通过样品时，在各个方向均发生散射，拉曼仪通常收集和检测与入射光成直角的散射光。因所收集和检测的散射光强度非常低，所以，拉曼光谱的应用及发展受到很大的限制，而红外光谱却发展极为迅速。60年代激光广为应用和发展 拉曼光谱仪使用激光作光源，光的单色性好且强度大幅度提高，从而大大地提高了拉曼散射的强度．因此新型的激光拉曼光谱仪使拉曼光谱进入了一个新时期。从此，拉曼光谱在有机化学、生物化学等领域得到了日益广泛的应用，并不断取得新的成果。

7.6.1 拉曼光谱原理

从光的波动性或从光的微粒性都可以解释拉曼散射，但在阐述拉曼光谱的原理之前，需先讨论光的散射。

1．光的散射

雷利散射（Rayleigh scattering）当来自光源的光照射到样品上时，除被吸收的光之外，绝大部分光沿入射方向穿过样品，极少部分光则改变方向，即发生了光的散射。散射光的波长与入射光波长相同，这种散射称为雷利散射。雷利散射的强度与入射光波长的四次方成反比，这正是晴天时天空呈现蔚蓝色的原因（组成白色的各色光线中，蓝光的波长最短，因而散射光强度最大。）

拉曼散射 1923年德国物理学家Smekal首先预言，当光照射物质时，除有弹性散射（雷利散射），即产生频率不变的散射光之外，还可产生非弹性散射，散射光的频率改变。此频率的位移是分子振动的特征，其原因则是分子振动时发生极化率的改变。1928年印度物理学家拉曼（C.V.Raman）率先通过实验证实上述设想，这种散射被命名为拉曼散射（Raman scattering），拉曼荣获1930年诺贝尔物理奖。

2．从光的微粒性分析拉曼散射的产生

光由光子组成，光子所具有的能量为：

$$E = h\nu \tag{7-47}$$

式中 h 为普朗克常数；

ν 为光的频率。

雷利散射是光子与样品分子间发生的弹性碰撞。碰撞时只是方向发生改变而未发生能量的交换，因此散射光的频率未发生改变。

拉曼散射则是光子和样品分子间发生了非弹性碰撞，即光子除运动方向的改变之外尚有能量的改变。在碰撞时，光子将一部分能量传递给样品分子或从样品分子获得一部分能量，即光子的能量减少或增加，因而改变了光的频率。

我们再从分子能级的角度来讨论光子和物质分子的作用。样品分子处于电子能级的

基态，振动能级的基态或（第一）激发态．入射光子的能量远大于振动能级跃迁所需的能量但达不到电子跃迁所需的能量。样品分子在光子的作用下，达到一种准激发状态，它不是一种能态，不涉及电子云构型（configuration）的改变，没有固定的能级、样品分子在准激发状态是不稳定的，它将回到电子能级的基态（即进行弛豫）并发射光子。若样品分子在被光子作用前处于振动能级的基态，作用后，弛豫，仍返回振动能级的基态并发射光子，光子的能量未发生改变，这就是雷利散射。若样品分子被光子作用前及弛豫后都在振动的第一激发态，仍是产生雷利散射。若样品分子原处于振动能级的基态，经光子作用达到准激发态后返回振动的第一激发态，发射的光子能量小于入射光光子的能量，就产生斯托克斯（Stokes）线，其频率为：

$$\nu_s = \nu_0 - \frac{E_1 - E_0}{h} \tag{7-48}$$

式中　ν_s 为斯托克斯线频率；

ν_0 为入射光频率；

E_0、E_1 分别为分子在振动基态、振动第一激发态的能量；

h 为普朗克常数。

如果样品分子处于电子能级基态、振动能级的激发态，入射光光子使之跃迁到准激发态，该分子再回到电子能级基态、振动能级基态时，此时发射出的光子的能量则大于入射光子的能量，这产生反斯托克斯线，其频率为：

$$\nu_{as} = \nu_0 + \frac{E_1 - E_0}{h} \tag{7-49}$$

式中各物理量同（7-48）式。从这两个式子可知，斯托克斯线和反斯托克斯线在雷利线的两侧且间距相等（以频率为横坐标）。

上述过程可用图 7.23 表示。

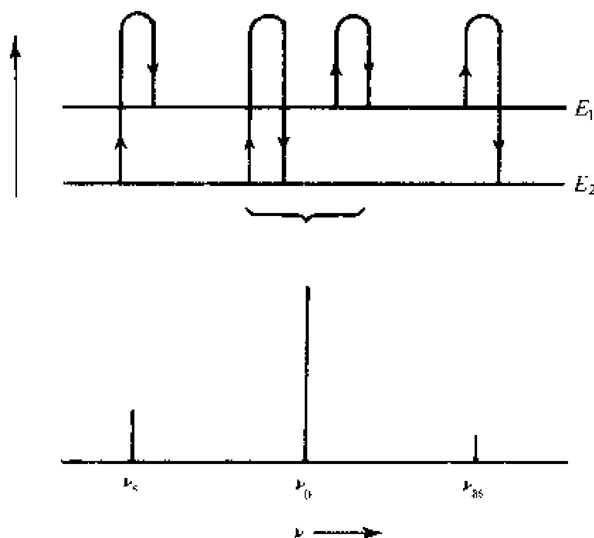


图 7.23　雷利散射和拉曼散射

斯托克斯线和反斯托克斯线统称为拉曼谱线。由于振动能级间距大，由波尔兹曼定律可知，在通常情况下，分子绝大多数处于振动能级基态，所以，斯托克斯线的强度远

远强于反斯托克斯线，拉曼光谱仪一般也就记录斯托克斯线。

以上从光的微粒性讨论了拉曼散射，可以清楚地看出斯托克斯线和反斯托克斯线的位置和分子振动能级的关系以及上述二线的强度比较。

3. 从光的波动性分析拉曼散射的产生

光是电磁波，即它是沿某一方向传播的交变电磁场。交变电场和交变磁场是相互垂直的，其交变电场可用式（7-50）描述：

$$E = E_0\cos(2\pi\nu' t) \tag{7-50}$$

式中　E 为在任意 t 时刻的电场强度；

E_0 为交变电场最大强度值，即振幅；

ν' 为交变电场的频率。

样品分子的电子云在交变电场的作用下会诱导出电偶极矩：

$$\mu = \alpha E \tag{7-51}$$

式中　μ 为样品分子诱导的偶极矩；

E 为入射光的交变电场强度；

α 是分子的极化率（polarizability）。

分子极化率是分子的属性，它反映该分子在电场作用下，电子移动的难易。

当分子的振动引起分子极化率改变时，即产生拉曼散射。以双原子分子为例，设分子极化率随振动而变化，它可按泰勒级数展开，若忽略高次项，即有：

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q \tag{7-52}$$

式中　α_0 为分子在平衡位置的极化率；

$q = (r - r_e)$，即双原子分子核间距 r 与平衡核间距 r_e 之差，即前面 7.2.1 叙述之振动坐标。

$\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$ 表示在平衡位置处 α 对 q 的导数。

将（7-50）、（7-52）及（7-14）式代入（7-51）式：

$$\begin{aligned}\mu &= \alpha E \\ &= \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q\right]E_0\cos(2\pi\nu' t) \\ &= \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0\cos2\pi\nu t\right]E_0\cos(2\pi\nu' t) \\ &= \alpha_0 E_0\cos2\pi\nu' t + q_0E_0\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0(\cos2\pi\nu t)(\cos2\pi\nu' t)\end{aligned} \tag{7-53}$$

运用三角函数关系式：

$$\cos\alpha\cos\beta = \frac{1}{2}[\cos(\alpha+\beta) + \cos(\alpha-\beta)] \tag{7-54}$$

于是，（7-53）式可写为：

$$\mu = \alpha_0E_0\cos2\pi\nu' t + \frac{1}{2}q_0E_0\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0[\cos2\pi(\nu'+\nu)t + \cos2\pi(\nu'-\nu)t] \tag{7-55}$$

上式中第一项 $\alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu' t$ 对应于样品分子产生的波长未发生改变的辐射，即雷利散射。第二项反映当分子极化率随振动而改变，即 $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$ 不为零时，样品分子会产生与入射光频率不同的散射光。散射光与入射光频率的差值即为分子的振动频率，这种频率的变动称为拉曼位移，这种改变频率的散射称为拉曼散射。

红外吸收的频率和拉曼位移的频率都等于分子的振动频率，但有红外吸收的分子振动是分子振动时有偶极矩变化的振动；而有拉曼散射的分子振动则是分子振动时有极化率改变的振动。一般讲，极性基团红外吸收明显，此时可借助红外光谱；非极性基团的红外吸收弱，这时往往就需要求助于拉曼光谱。一般来说，具有高的电子云密度或高度的局部对称性，如 C—C 、S—S、C—S 等，有较强的拉曼活性。当然，拉曼光谱不仅限于此，对一些极性基团可能也给出强的拉曼散射峰，如硝基—NO_2。

凡具有对称中心的分子，若红外吸收是活性的，则拉曼散射是非活性的；反之，若红外吸收是非活性的，则拉曼散射是活性的。我们所研究的化合物，一般情况下是不具对称中心的，很多基团常常同时具有红外活性和拉曼活性。当然，在两种谱图中各峰之间的强度比可能有所不同，有些基团的振动则既无红外活性也无拉曼活性，因其振动时既未改变偶极矩又无极化率的改变。

7.6.2 拉曼光谱的优点及其应用

与红外光谱相比，拉曼光谱具有下列优点：

①一些在红外光谱中为弱吸收或强度变化的谱带，在拉曼光谱中可能为强谱带，从而有利于这些基团的检出。这些基团包括对称取代的 S—S、C═C、N═N、C≡C、C≡N、C═S、S—H、X═Y═Z、C═N═C、O═C═O⁻等。

环状化合物对称伸缩振动具有很强的拉曼谱线，用拉曼光谱对它们进行鉴定也是很有利的。

②拉曼光谱低波数方向的测定范围宽（常规测量范围为 40—4000cm^{-1}），有利于提供重原子的振动信息。

在低波数范围内，红外光谱的测定有困难，但拉曼光谱仪所测定的是 $\Delta\nu$，选择适当的 ν' 就可把振动光谱移到便于测定的可见光区域，因此可测出很小的 $\Delta\nu$。

③对于结构的变化，拉曼光谱有可能比红外光谱更敏感，例如海洛因（heroin）、吗啡（morphine）和可待因（codeine），三者的主体骨架相同，仅是环上的取代基有差别。三者的拉曼光谱显示了相互间很大的差别，600—700cm^{-1}的谱带（是整个拉曼谱的最强、次强峰）有明显的不同，1600—1700cm^{-1}的峰也不同。

对于构型、构象的变化，拉曼光谱也可能显示清晰的差别，请参阅 10.3

④水对于红外辐射几乎是完全不透明的，但对可见光只有很弱的吸收。这使得拉曼光谱（采用可见光光源时）特别适合于研究水溶液体系。因而生物样品最宜于用拉曼光谱进行研究。蛋白质分子在水溶液中的二级结构，酰胺 I 带可以提供重要的信息，水峰则干扰酰胺 I 带，因而拉曼光谱可以提供直接、准确的信息（无需作差谱）。同理，固态生物样品（含水）也易于测定。

⑤拉曼光谱的谱峰一般都比较尖锐，重叠很少发生，因而能较好地分辨振动频率。

另外，相比于红外光谱，没有倍谱和组合频带，因而谱图较简单。

⑥固态样品可直接测定，无需制样，这既节省了制样时间又避免了因制样而改变了样品。这对于研究高聚物的立规性、结晶度、取向度、相转变等很适宜。

由于玻璃对可见光的吸收弱，因此用拉曼光谱可直接测定装于安瓿瓶中或毛细管中的样品。

水杨酸（邻羟基苯甲酸，salicylic acid）的拉曼光谱如图 7.24 所示。从该图可见拉曼光谱较红外光谱谱峰锐利，二者官能团特征频率相近，强度有较大的差别。图 7.24 中的最强峰为 769.7cm^{-1}（苯环邻位取代）的峰，在 2800—3600cm^{-1}仅余 3074cm^{-1}的峰（不饱和碳的碳-氢振动），这两点构成与它的红外图的最大区别。

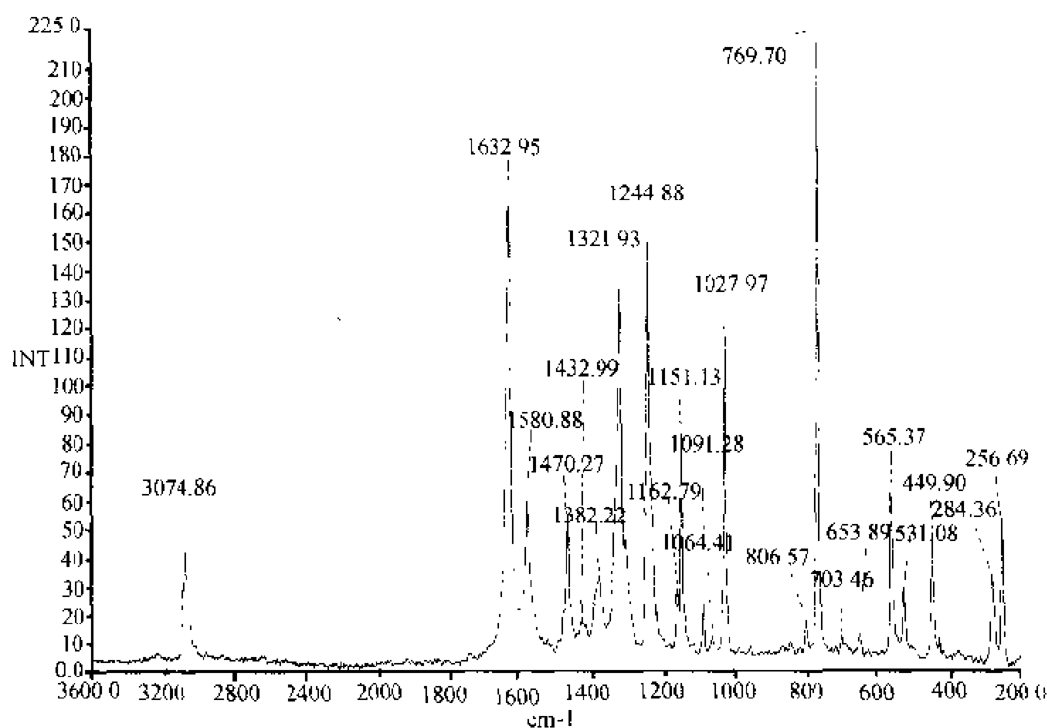


图 7.24　水杨酸的拉曼光谱

拉曼光谱的另一优点是在显微分析中有较高的分辨率。显微分析的面积元受衍射所限制，由于拉曼光谱所用激光波长小于红外辐射波长，因而拉曼微区分析的分辨率优于红外显微镜。

下面介绍共焦（confocal）激光拉曼分析。

先看一下什么是共焦分析。传统的光学显微镜是整个视场同时被照明而成象的。共焦显微镜与之不同，简单讲就是点照明、点成象、计算机重组成象。照明光束经小孔照明光阑（D_1）而成为点光源　点光源的光束经显微物镜成象为一个具有鲜明轮廓的光斑，光斑在横向（与光轴垂直的方向）以及纵向（沿光轴的方向）的界限都是清晰而集中的，照射在样品上。光斑产生的象（或相应的红外辐射，拉曼散射）通过透镜，成象于象平面上。在象平面放置一小孔探侧光阑（D_2），它起空间滤波的作用，即它只让照明光斑的象通过，小孔光阑后放置检测器。

上述系统为检测透射光的共焦系统。另有检测反射光的共焦系统：前面部分（至光

斑照射在样品上）与上述相同。光斑产生的象反向经显微物镜偏转，到达小孔探测光阑 D_2，然后被检测。

需强调的是，小孔探测光阑 D_2 与照明光阑 D_1 通过物平面上的光点构成一对共轭光阑。它们大大地消除了来自样品离焦区域（out-of-focus regions）的杂散光，提高了系统的空间分辨率。一方面，从横向，即从样品的表面来看，光斑很小，分析的分辨率高；另一方面，从纵向来看，到达检测器的绝大部分信号均来自焦平面的极小薄层，因而共焦系统具有“光学切片”（optical sectioning）的功能，当样品作三维运动时，则得到样品的三维的信息。

如果作通常的透射分析，得到的是样品所有深度的物质的混合的信息。反之，如用共焦分析则可得到只是某一深度的物质的信息。

从上述可知，共焦分析既可用于红外光谱，也可用于拉曼光谱。用于拉曼光谱有较大的难度，因为拉曼散射相对于入射光的强度弱得多。

当把样品固定在纵向某一位置（即分析样品的某一深度）而将样品沿横向 x，y 运动时，由红外测定或拉曼测定的结果即可得到化学成象。此时通过一个窄带带通滤波器选取样品中某一特征谱线（谱带），经计算机数据处理，重构出一幅化学成象图象，它反映某一官能团沿 x，y 方向的分布。

下面讨论共焦显微拉曼成象。从原理上讲，上面已经讲清楚了，但在记录每一点的拉曼光谱时，激光长时间集中于样品的一个点区域，会引起样品的热效应甚至损坏样品。为克服这个缺点，有的公司开发了线性扫描共焦显微拉曼成象系统，它改对一点的固定照射为经一个扫描器进行一个角度的扫描，即进行的是线扫描，第二个扫描器与第一个扫描器同步运动，也进行角度的扫描，由它射出的光（共焦拉曼散射），进入拉曼光谱仪。由于样品只在瞬间被照射，因而可避免热效应或分解，另一方面，样品台则只需在一个方向（与线扫描垂直的方向）运动，则完成了成象的操作。

7.6.3 傅里叶变换拉曼光谱仪

从前几章可知，核磁共振谱仪、质谱仪、红外光谱仪都逐渐发展成为傅里叶变换的仪器，这是仪器发展的一个必然趋势，拉曼光谱仪当然也不例外。

色散型激光-拉曼光谱仪以氩（Ar）离子激光（514.5nm）或 He-Ne 激光（632.8nm）为光源，用逐渐转动的光栅及狭缝装置，分开雷利散射，把不同波长的拉曼散射一一记录下来，光电倍增管可很好地记录可见光光子。

色散型激光-拉曼光谱仪有如下缺点[16]。

①采用可见光激光，易于产生荧光。荧光可能来自样品中的微量杂质，也可能来自样品本身。平均看，10^8 光子流强度的入射光，仅有 1 个光子的拉曼散射[17]。因而即或是样品中所含的产生荧光的杂质含量很低或样品产生荧光的效率很低都可能导致强烈的荧光本底的干扰。

②采用光栅分光，波长再现性较差，难于进行差谱的操作。

③采用可见光激光，光子能量高，可导致在记谱中样品发生光分解（photodecomposition）。

④色散型仪器记谱过程慢，不能用来研究快速变化的体系。

早在60年代中期，就有人着手傅里叶变换拉曼光谱仪的研究。提出用近红外光源，以Michelson干涉仪代替光栅分光。商品仪器是80年代后期问世的。傅里叶变换拉曼光谱谱仪采用掺钕的钇铝石榴石激光器（Yttrium Aluminum Garnet Doped with Neodymium Laser，Nd-YAG）作为光源，Michelson干涉仪代替光栅分光（参阅7.5.1），对近红外响应好的InGaAs或Ge检测器。相对于色散型拉曼谱仪，它有下列优点：

1）由于采用Nd-YAG近红外激光光源，光子能量下降，荧光背景的问题得到很大的解决。傅里叶变换拉曼谱仪可应用于许多色散型拉曼谱仪不能测定的样品，如：

①会产生荧光的有机化合物，如多环芳香碳氢化合物及杂环化合物。

②很多高分子材料，它们在可见光照射下产生较强荧光，人工合成橡胶亦是如此。

光子能量较低，也就缓解了光分解作用。

2）采用Michelson干涉仪，再现性好，可方便地进行差谱操作，这对于一些场合是十分有利的，例如要测定片剂中的有效成分药物。用药片可以测得混合物的拉曼光谱。通常药物分子都有强的拉曼散射，尽管在片剂中含量很低时也可产生相当强度的拉曼峰。填充剂则一般只产生弱的拉曼峰。使用差谱，可以得到很好的药物分子的拉曼光谱。再如要研究在纤维上着色的染料，可以先测定着色纤维的拉曼光谱，然后用差谱扣去纤维的谱峰（它们一般都不强），则可得到纯染料的拉曼光谱。

3）由于Michelson干涉仪采集数据快，因此可用傅里叶变换拉曼光谱仪研究快速变化的体系。

4）傅里叶变换拉曼光谱仪的Michelson干涉仪实际上是与傅里叶变换红外光谱仪共用的，因而若需同时购进这两台仪器时，降低了价格。

5）近红外在光导纤维中传递性能好，因而在遥控测量中有良好的应用前景。

需指出，采用傅里叶变换拉曼光谱仪通常并不能提高信噪比。这是因为采用近红外Nd-YAG光源，波长为1064nm，相对于515.4nm长了一倍，而拉曼散射的截面反比于λ^4，因此近红外光的散射截面为可见光的1/16，它抵销了用Michelson干涉仪通量大的优点。但Michelson干涉仪扫描一次很快，波数精度又高，因此可以通过多次扫描累加来提高信噪比。

还需指出，傅里叶变换拉曼光谱仪在一些性能上不及色散型拉曼光谱仪。这点和前面的傅里叶变换的核磁共振波谱仪、质谱仪、红外光谱仪是不一样的，它们的性能都超过非傅里叶变换的仪器。傅里叶变换拉曼光谱仪的不足之处，主要可列出下列几点：

①采用光栅-狭缝装置，可把强的雷利散射和频率有差别的拉曼散射分开，因而色散型仪器的测定下限可到几个波数，甚至$1cm^{-1}$。采用Michelson干涉仪，只能用各种滤光装置来分开，而雷利散射比拉曼散射要强几个数量级，因此测定下限至少$50cm^{-1}$。

色散型仪器的波数上限也高，可达$7000cm^{-1}$，傅里叶变换仪器则为$3600cm^{-1}$。

②由于采用近红外光源，水的吸收造成测定的不利，因而对生物体系的研究受影响。

③色散型仪器可以方便地更换光源（从紫外到近红外，也就包括可见光），因而易于激发多种体系；傅里叶变换拉曼谱仪则因只使用Nd-YAG光源，相比之下范围小且截面低。

④深色样品产生强的本底（因吸热引起）。

⑤光谱分辨率不能达到色散型仪器的水平。

⑥检测器不如光电倍增管有效且必须液氮冷却。

综合参考文献

[G1] Koji Nakanishi, P. H. Solomon, Infrared Absorption Spectroscopy, 2nd Ed. Holden-Day, San Francisco, 1977

[G2] P. Hendra, C. Jones, G. Warnes, Fourier Transform Raman Spectroscopy, Instrumentation and Chemical Applications, Ellis Horwood Limited, 1991

参 考 文 献

[1] V. M. Parikh, Absorption Spectroscopy of Organic Molecules, Addison-Wesley, 1974

[2] D. Debarre, A. C. Boccara, et al., Appl. Opt., 20, 4281—4285 (1981)

[3] R. A. Palmer, J. L. Chao, et al., Appl Spectrosc., 47, 1297—1310 (1993)

[4] R. A. Crocombe, S. V. Compton, FTS/IR notes No. 82 Bio-rad, 1991

[5] M. G. Sowa, H. H Mantsch, Appl. Spectrosc, 48, 316—319 (1994)

[6] E. Y. Jiang, R. A. Palmer, et al, Appl. Spectrosc, 51, 1238—1244 (1997)

[7] E. Y. Jiang, R. A. Palmer, et al., J. Appl Phys, 78, 460—469 (1995)

[8] K. L. Drapcho, R. Curbelo, et al., Appl. Spectrosc, 51, 453—460 (1997)

[9] W. G. Fately, J. L. Koenig, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 20, 445—452 (1982)

[10] I. Noda, A. E. Dowrey et al., Appl Spectrosc., 42, 203—216 (1988)

[11] I. Noda, Appl. Spectrosc 44, No 4, 550—561 (1990)

[12] I. Noda, A. E. Dowrey et al, Appl. Spectrosc., 47, 1317—1328 (1993)

[13] I. Noda, J. Am. Chem. Soc., 111, 8116—8118 (1989)

[14] 15. V. G. Gregorion, J. L. Chao et al., Chem. Phys. Lett., 179, 491—496 (1991)

[15] E. N. Lewis, A. M. Gorbach et al., Appl. Spectrosc., 50, 263—269 (1996)

[16] B. Chase, Anal Chem., 59, 881A—889A (1987)

[17] D. B. Chase, J Am. Chem. Soc., 108, 7485—7488 (1986)

第八章　紫外和可见光谱

8.1 基 本 知 识

8.1.1　作图方法

紫外作图的方法比较简单，选取一定溶剂，将适量样品溶于其中，即可进行测定。当需测定摩尔吸收系数时，需定量称取样品。

由于不同的官能团的摩尔吸收系数可以有四、五个数量级之差，因此当样品的紫外吸收不强时，需特别注意样品的纯度，否则杂质可能造成主要的吸收。

当样品有几个吸收带时，在不同的波段可用不同浓度作图，即尽可能使每个吸收带都较明显。

紫外-可见分光光度计可自动扫描波长，得出波长（横坐标）和吸光度（纵坐标）的曲线。

表 8.1　常用溶剂的透明界限

溶　　剂	透明界限（nm）
水	190
乙腈	190
正己烷	200
异辛烷	200
环己烷	205
95%乙醇	205
甲醇	205
乙醚	215
1，4-二氧六环	215
三甲基磷酸酯	215
氯仿	245

选取溶剂需注意下列几点：

1）当光的波长减小到一定数值时，溶剂会对它产生强烈的吸收（即溶剂不透明），这即是所谓“端吸收”，样品的吸收带应处于溶剂的透明范围。透明范围的最短波长称透明界限。常用溶剂的透明界限如表 8.1 所示。

2）样品在溶剂中能达到必要的浓度（此浓度值决定于样品摩尔吸收系数的大小）。

3）要考虑溶质和溶剂分子之间的作用力。一般溶剂分子的极性强则与溶质分子的作用强，因此应尽量采用低极性溶剂。

4）为与文献对比，宜采用文献中所使用的溶剂。

5）其它如溶剂的挥发性、稳定性、精制的再现性等。

8.1.2　紫外及可见光的波段

常见紫外谱图波长范围为 200—400nm，
这称为近紫外区，也称为石英紫外区。这个区域是我们重点讨论的区域。波长更长即为可见光区（400—800nm）。

人对可见光是可感知的。不同波长的光具有不同的颜色，这称为光谱色。白光照到物体上，物体吸收一定范围波长的光，显示出其余波长范围的光，后者称为补色。可见

光区不同波长的光的光谱色及其补色如表 8.2 所示。

表 8.2　不同波长光的光谱色和补色

波　长 (nm)	光 谱 色	补　色
400—435	紫	黄绿
435—480	蓝	黄
480—490	绿蓝	橙
490—500	蓝绿	红
500—560	绿	红紫
560—580	黄绿	紫
580—595	黄	蓝
595—610	橙	绿蓝
610—750	红	蓝绿

8.1.3　朗伯-比尔定律

朗伯（Lambert）定律阐述为：光被透明介质吸收的比例与入射光的强度无关；在光程上每等厚层介质吸收相同比例值的光。

比尔（Beer）定律阐述为：光被吸收的量正比于光程中产生光吸收的分子数目。

可用一数学式表达上述两个定律：

$$\log\frac{I_0}{I}=\varepsilon Cl \tag{8-1}$$

式中　I_0 和 I 分别为入射光及通过样品后的透射光强度；$\log\frac{I_0}{I}$ 称为吸光度（absorbance）旧称光密度（optical density）；

C 为样品浓度；

l 为光程；

ε 为光被吸收的比例系数，当浓度采用摩尔浓度时，ε 为摩尔吸收系数。它与吸收物质的性质及入射光的波长 λ 有关。ε 变化的范围从几到 10^5，从量子力学的观点来考虑，若跃迁是完全“允许的”，ε 值大于 10^4；若跃迁几率低时，ε 值小于 10^3；若跃迁是“禁戒的”，ε 值小于几十。

当产生紫外吸收的物质为未知物时，其吸收强度可用 $E_{1cm}^{1\%}$ 表示：

$$E_{1cm}^{1\%}=\frac{A}{Cb} \tag{8-2}$$

式中　C 为 100ml 溶液中溶质的克数；

b 为光程，以厘米为单位；

A 为该溶液产生的紫外吸收；

$E_{1cm}^{1\%}$ 表示 1cm 光程且该物质浓度为 1g/100mL 时产生的吸收。

8.2 基 本 原 理

8.2.1 电子跃迁产生紫外、可见吸收光谱

$$分子的能量 = 电子状态能 + 振动能 + 转动能 \tag{8-3}$$

分子的电子状态能约为 8.38×10^4—8.38×10^5J/mol（4.19×10^5J/mol 相当于 286nm 处发生紫外吸收）。分子振动能约为 4.19×10^3—2.09×10^4J/mol。分子转动能约为 419—41.9J/mol。式（8-3）右端各项能量大约顺次差两个数量级。需说明的是，每种能量虽有一定变化范围，但其变化均是量子化的。

当分子从辐照的电磁波吸收能量之后，分子会从低能级跃迁到较高的能级。吸收频率决定于分子的能级差，其计算式为

$$\Delta E = h\nu \tag{8-4}$$

或

$$\Delta E = \frac{hC}{\lambda} \tag{8-5}$$

式中 ΔE 为分子跃迁前后能级差；

ν、λ 分别为所吸收的电磁波的频率及波长；

C 为光速；

h 为普朗克常数。

分子从电子基态跃迁到电子激发态的 ΔE 远大于振动能级、转动能级的 ΔE，因此电子跃迁所吸收的电磁波是吸收光谱中频率最高（波长最短）的，即紫外和可见光。由于电子状态能远大于振动能及转动能，因此分子从电子能级的基态跃迁到激发态时，伴随有振动、转动能级的跃迁。

8.2.2 紫外吸收谱带的形状

紫外吸收谱带总呈较钝的形状，这可通过图 8.1 得到说明。

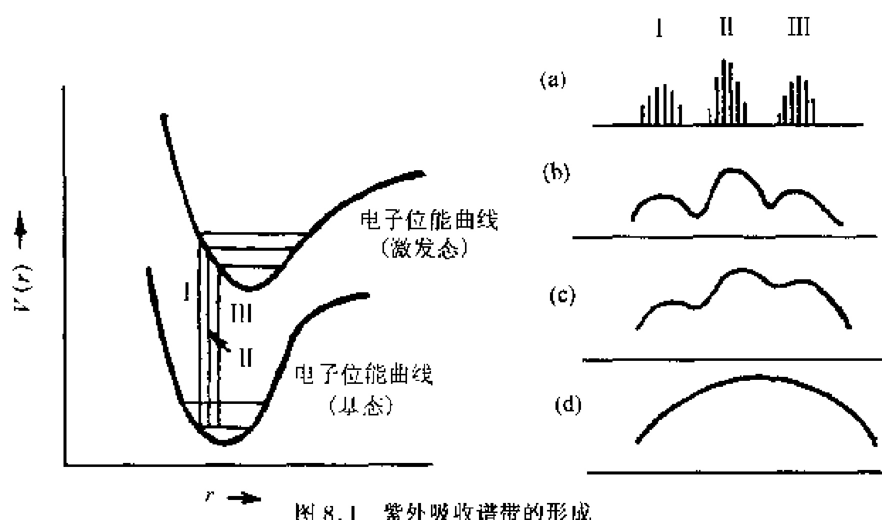


图 8.1 紫外吸收谱带的形成

图 8.1 以双原子分子为例。位能曲线上的横线表示振动能级（转动能级未表示）。

分子吸收能量之后，电子从基态跃迁到激发态，其同时伴随有振动能级的跃迁，跃迁时保持核间距不变（Franck-Condon 原理）。它们和原能级（电子能级基态、振动能级基态）之间的能级差分别为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ。因此时还伴随有转动能级的跃迁，所以围绕Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ，有一系列分立的转动能级跃迁谱线，这就是在稀薄气态下所测的紫外吸收谱（图 8.1a）。当气态压力增高时，转动能级受限制，形成连续曲线（图 8.1b）。在低极性溶剂中测定紫外吸收，还能保留一些紫外吸收的精细结构（图 8.1c），在高极性溶剂中作图，精细结构完全消失（图 8.1d）。

从上面的讨论中可知，紫外吸收精细结构起源于电子能级跃迁所伴随的振动能级的跃迁。

8.2.3 多原子分子电子能级跃迁的种类

通过上面对双原子分子的讨论，我们了解了转动、振动能级跃迁与紫外吸收的关系。为简化对多原子分子紫外吸收的讨论，现仅讨论电子能级的跃迁。

有机化合物外层电子为：σ 键上的 σ 电子；π 键上的 π 电子；未成键的孤电子对 n 电子。它们所可能发生的跃迁，定性地可用图 8.2 表示。

从图 8.2 可看到，σ 电子只能从 σ 键的基态跃迁到 σ 键激发态，即 $\sigma\rightarrow\sigma^*$，因其能级差很大，对应的紫外吸收处于远紫外区。

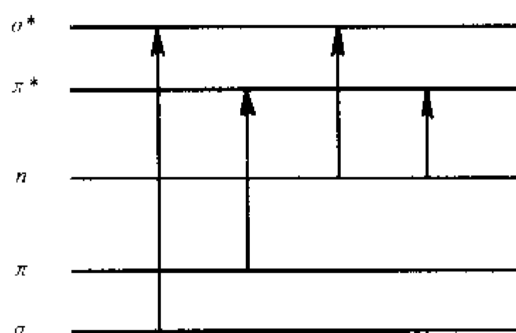


图 8.2 电子能级和跃迁类型

π 电子的跃迁为 $\pi\rightarrow\pi^*$，其能级差较 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 为小，反映在紫外吸收上，其吸收波长较 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 长。

n 电子的跃迁有两种，$n\rightarrow\sigma^*$ 的吸收波长较短。$n\rightarrow\pi^*$ 是各种电子能级跃迁中能级差最小的，其吸收波长最长。

8.2.4 基本术语

生色团（chromophore） 产生紫外（或可见）吸收的不饱和基团，如 C═C、C═O、NO_2 等。

助色团（auxochrome） 其本身是饱和基团（常含杂原子），它连到生色团上时，能使后者吸收波长变长或吸收强度增加（或同时两者兼有），如—OH、—NH_2、—Cl 等。

深色位移（bathochromic shift） 由于基团取代或溶剂效应，最大吸收波长变长。

深色位移亦称为红位移（red shift）。

浅色位移（hypsochromic shift）　由于基团取代或溶剂效应，最大吸收波长变短。浅色位移亦称为蓝位移（blue shift）。

增色效应（hyperchromic effect）　使吸收强度增加的效应。

减色效应（hypochromic effect）　使吸收强度减小的效应。

8.3　各类化合物的紫外吸收

8.3.1　简单分子

此处的简单分子系指不含共轭体系的分子。

1. 饱和的有机化合物

1）饱和的碳氢化合物

唯一可发生的跃迁为 $\sigma\rightarrow\sigma^*$，能级差很大，紫外吸收的波长很短，属远紫外范围，如甲烷、乙烷的最大吸收分别为125nm、135nm。由于吸收在远紫外范围，不能用一般的紫外分光光度计进行测定；另一方面，即或能进行测定，其吸收波长值也提供不了较特征的结构信息。

2）含饱和杂原子的化合物

杂原子具有孤电子对，含饱和杂原子的基团一般为助色团。这样的化合物有 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁，但大多数情况，它们在近紫外区仍无明显吸收。硫醚、二硫化物（R—S—S—R）、硫醇、胺、溴化物、碘化物在近紫外有弱吸收，但其大多数均不明显。

从上面的讨论可知，一般的饱和有机化合物在近紫外区无吸收，不能将紫外吸收用于鉴定；反之，它们在近紫外区对紫外线是透明的，故常可用作紫外测定的良好溶剂。

2. 含非共轭烯、炔基团的化合物

这些化合物都含 π 电子，可以发生 $\pi\rightarrow\pi^*$ 的跃迁，其紫外吸收波长较 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 为长，但乙烯吸收在165nm，乙炔吸收在173nm，因此，它们虽名为生色团，但若无助色团的作用，在近紫外区仍无吸收。

3. 含不饱和杂原子的化合物

在这样的化合物中，$\sigma\rightarrow\sigma^*$、$\pi\rightarrow\pi^*$ 属远紫外吸收，$n\rightarrow\sigma^*$ 常亦属远紫外吸收，不便检测，但 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁的吸收波长在紫外区，可以检测。虽然 $n\rightarrow\pi^*$ 的跃迁为禁戒跃迁，吸收强度低，但毕竟其吸收位置较佳，易于检测，因此，在紫外鉴定中是不容忽视的。

含不饱和杂原子基团的紫外吸收如表8.3所示。

从表8.3可以看到，很多孤立的生色团并不能在近紫外区产生吸收。当醛、酮被羟基、胺基等取代变成酸、酯、酰胺时，吸收移到短波长（高频率）方向，这是诱导效应和共轭效应的综合结果。

$n\rightarrow\pi^*$的吸收亦称为 R 吸收带（源于德文 radikalartig）。

硫酮($\gt$C=S)相应的 R 带在 400nm 左右，吸收强度也比羰基大。硫原子的未成键电子对的能级比氧原子高，所以跃迁所需的能量较小，即吸收在较长波长处。

表 8.3　含不饱和杂原子基团的紫外吸收

化合物类别	官能团结构式	代表化合物	λ_{max} (nm)	ε_{max}	溶　剂
酮	R—C(=O)—R′	丙酮	279	15	己烷
醛	RHC=O	乙醛	290	16	庚烷
酸	RCOOH	乙酸	204	62	水
酯	RCOOR′	乙酸乙酯	207	69	石油醚
酰氯	RCOCl	乙酰氯	235	53	己烷
甲亚胺	$\gt$C=N—	丙酮肟	190	5000	水
腈	—C≡N	乙腈	<160	—	—
重氮	—N=N—	重氮甲烷	347	45	二氧六环
亚硝基	—N=O	亚硝基丁烷	300	100	乙醚
			665	20	
硝酸酯	$—ONO_2$	硝酸乙酯	270	12	二氧六环
硝基	$—NO_2$	硝基甲烷	271	18.6	乙醇
亚硝酸酯	—ONO	亚硝基戊酯	218.5	1120	石油醚
			346.5		
亚砜	$\gt$S=O	环己基甲基亚砜	210	1500	乙醇
砜	$\gt$S(=O)=O	二甲基砜	<180	—	—

8.3.2　含有共轭体系的分子

1. 共轭体系的形成使吸收移向长波方向

图 8.3 显示了从乙烯变成共轭丁二烯时的电子能级的变化。原烯基的两个能级各自分裂为两个新的能级，在原有 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的长波方向出现新的吸收。

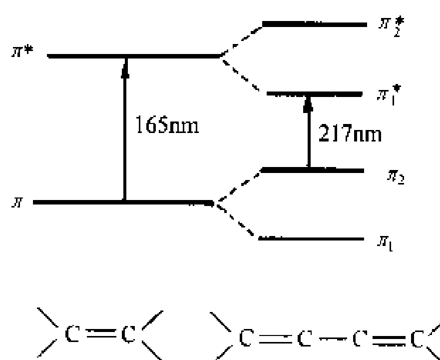


图 8.3　乙烯和丁二烯的电子能级

一般把共轭体系的吸收带称为 K 带（源于德文 konjugierte）。K 带对近紫外吸收是重要的，因其出现在近紫外范围，且摩尔吸收系数也高，一般 ε_{max} >10000。

共轭体系越长，其最大吸收越移往长波方向，甚至到可见光部分。随着吸收移向长波方向，吸收

强度也增大，见表 8.4。

2. 共轭烯吸收的计算值

对一些共轭体系的 K 带吸收位置可进行计算，其计算值与实测值较为符合。这是由 Woodward 在 1941 年首先提出的。以后，Fieser 和 Scott 进行了修正。计算所用的参数如表 8.5 所示。

表 8.4　H(CH═CH)$_n$H 的最大吸收

n	λ_{max} (nm)	溶　　剂
2	217	己烷
3	268	2，2，4-三甲基戊烷
4	304	环己烷
5	334	2，2，4-三甲基戊烷
6	364	2，2，4-三甲基戊烷
7	390	2，2，4-三甲基戊烷
8	410	2，2，4-三甲基戊烷
10	447	2，2，4-三甲基戊烷

表 8.5　共轭烯紫外吸收位置计算规则（以乙醇为熔剂）(nm)[6]

链状二烯基准值	217
异环二烯和环内外二烯基准值	214
同环二烯基准值*	253
每个取代基位移增量：	
增加一个共轭双键	+30
环外双键	+5
烷基或环的取代	+5
助色团取代：	
—OAc	+0
—OR	+6
—SR	+30
—Cl、—Br	+5
—NR$_2$	+60

* 当两种二烯同时存在时，取其较长波长为基准值。

计算举例：

(1) $H_2C=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$

链状二烯基准值	217 (nm)
烷基取代	(+5) ×2
计算值	227
实测值	226

(2) CH_3COO-（甾体）

同环二烯基准值	253 (nm)
延伸一个共轭双键	+30
环外双键	+5
烷基及环的取代	(+5) ×3
计算值	303
实测值	304

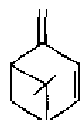
(3) H_3C，COOH

异环二烯基准值	214 (nm)
环外双键	+5
烷基及环的取代	(+5) ×4
计算值	239
实测值	238

(4) AcO

同环二烯基准值	253 (nm)
延伸两个共轭双键	(+30) ×2
环外双键	(+5) ×3
烷基及环的取代	(+5) ×5
计算值	353
实测值	355

用上述规则进行计算时，有计算误差较大的例外情况。当存在环张力或两个烯键不处于同一平面而影响共轭体系的形成时，计算值都偏离实测值，蒎烯即是一例：



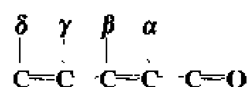
计算值	229 (nm)
实测值	245.5

因两个环的张力，提高了电子基态的能量。

3. 共轭醛、酮紫外吸收（K 带）的计算

同样由于 Woodward、Fieser、Scott 的工作，对共轭醛、酮 K 吸收带的位置也可进行计算。计算所用的参数如表 8.6 所示。

表 8.6 α，β-不饱和醛、酮紫外吸收位置计算规则（以乙醇为溶剂）[61]



六员环或非环 α，β-不饱和酮的基准值		215（nm）
五员环 α，β-不饱和酮的基准值		202
α，β-不饱和醛的基准值		207
每个取代基位移增量	延伸一个共轭双键	+30
	烷基或环的取代：	
	羰基碳上	0
	α 位	+10
	β 位	+12
	γ 位或更高位	+18
	环外双键（只计算环外碳-碳双键）	+5
	共轭双键同环	+39
	助色团取代：	
	—OH	
	α 位	+35
	β 位	+30
	γ 位	+50
	—OAc（α，β，γ 位）	+6
	—OMe	
	α 位	+35
	β 位	+30
	γ 位	+17
	δ 位	+31
	—SR（β 位）	+85
	—Cl	
	α 位	+15
	β 位	+12
	—Br	
	α 位	+25
	β 位	+30
	—NR_2（β 位）	+95

用其他溶剂时应进行溶剂的修正，见下表。

溶　剂	甲醇	氯仿	二氧六环	乙醚	己烷	环己烷	水
修正值（nm）	0	+1	+5	+7	+11	+11	−8

计算举例：

(1)

六员环 α，β-不饱和酮基准值	215 (nm)
延伸一个共轭双键	+30
环外双键	+5
烷基或环的取代	
β 位	+12
δ 位	+18
计算值	280
实测值	284

(2)

六员环 α，β-不饱和酮基准值	215 (nm)
延伸共轭双键	(+30) ×2
同环二烯	+39
环外双键	+5
烷基或环的取代	
β 位	+12
ω 位	+18
计算值	349
实测值	348

α，β-不饱和醛、酮的摩尔吸收系数一般大于 10000，它随着共轭链的增长而进一步增加。

4. α，β-不饱和酸、酯

其计算与 α，β-不饱和醛、酮类似，所用参数如表 8.7 所示。

表 8.7　α，β-不饱和酸、酯紫外吸收计算规则[G1]

β单取代基准值	208 (nm)
α，β或β，β双取代基准值	217
α，β，β三取代基准值	225
每个取代基位移增量：	
延伸一个共轭双键	+30
环外双键	+5
双键在五员环或六员环中	+5

α，β-不饱和腈的吸收波长通常稍为低于相应的酸。

α，β-不饱和酰胺的最大吸收低于相应的酸。

以上介绍了几种计算共轭体系吸收带位置的方法，在推测结构时，上述计算方法对确定双键的位置是有用的。对其它共轭体系的计算，因计算误差较大，本书从略。

8.3.3 芳香族化合物

1. 苯

苯环显示三个吸收带，它们均起源于苯环 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁，如表 8.8 所示。其中Ⅱ、Ⅲ为禁戒跃迁。

表 8.8 苯的三个吸收带及其命名

吸收带编号	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
吸收带位置	184	204	256
ε	60000	7900	250
吸收带命名	E_1 带	E_2 带	B 带
	ethylenic band	ethylenic band	benzenoid bands
	second primary	first primary	secondary
	—	K	B

E_1 带因其吸收波长在远紫外区，一般不应用。E_2 带在近紫外区边缘，经助色团的深色位移，可进入近紫外区因而可被应用。B 带的位置属近紫外区中部，又有精细结构，ε 也不太小，因此 B 带很重要。通过 B 带。可以比较容易地识别苯环及其衍生物。

2. 烷基苯

烷基无孤电子对，但它的超共轭效应使苯环 B 吸收带略有深色位移，对 E 吸收带效应不明显。

苯环上有—CH_2OH、—$(CH_2)_nOH$、—CH_2NH_2 等取代时，助色团被一个或多个 CH_2 与苯环隔离开了，因此它们的紫外吸收光谱与甲苯相近。

苯环上有—$CH_2C_6H_5$、—CH_2CHO、—$CH_2CH=CH_2$ 等取代基时，生色团被 CH_2 隔开而不能和苯环形成共轭体系，因此紫外吸收不能往长波移动。CH_2 的这种作用称为"隔离效应"。这样的化合物的紫外吸收是苯环与另外的生色团吸收的叠加，即紫外吸收具有加和性。

3. 助色团在苯环上取代的衍生物

助色团有孤电子对，它能与苯环 π 电子共轭，所以助色团在苯环上的取代使 B 带、E 带均移向长波方向，B 带被强化，同时精细结构常消失。部分数据如表 8.9 所示。

从表 8.9 可看到有两点是值得注意的：

苯酚变成苯酚盐时，参与苯环共轭的孤电子对增加一对，因此 B 带、E 带进一步向长波方向移动，ε 值也增加，因此苯酚结构单元的存在可由中性溶液作图后再调节成碱性溶液作图，λ_{max}及 ε 都有所增加来证明。

苯胺则与苯酚相反，胺基成盐时，氮上不再存在孤电子对，即无孤电子对与苯环共轭，因此，从苯到苯胺的深色位移和增色效应均消失，因而苯胺盐的紫外吸收和苯相近。因此，若未知物由中性溶液作图后再调节成酸性溶液作图，若此时有浅色位移和减

色效应，这说明苯胺结构单元的存在。

表 8.9　助色团在苯环上取代的效应

化合物	E 带		B 带		溶剂
	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	
苯	204	7900	256	200	己烷
氯苯	210	7600	265	240	乙醇
硫酚	236	10000	269	700	己烷
苯甲醚	217	6400	269	1480	2%甲醇
苯酚	210.5	6200	270	1450	水
苯酚盐	236.5	6800	292	2600	碱性水溶液
邻苯二酚	214	6300	276	2300	水（pH-3）
邻苯二酚盐	236.5	6800	292	3500	水（pH-11）
苯胺	230	8600	280	1430	水
苯胺盐	203	7500	254	160	酸性水溶液
二苯醚	255	11000	272	2000	环己烷
			278	1800	

若按对 E_2 带深色位移的大小，助色团排列的顺序为：

$N(CH_3)_2 > NHCOCH_3 > O\ \ > NH_2 > OCH_3 > OH > Br > Cl > CH_3$

事实上，上述助色团都是苯环的邻、对位定位取代基。

表 8.10　有生色团取代的苯环的紫外吸收

	K 带		B 带		R 带		溶剂
	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	
苯	/	/	255	215	/	/	乙醇
苯乙烯	244	12000	282	450	/	/	乙醇
苯乙炔	236	125000	278	650	/	/	己烷
苯甲醛	244	15000	280	1500	328	20	乙醇
甲基苯基酮	240	13000	278	1100	319	50	乙醇
硝基苯	252	10000	280	1000	330	125	己烷
苯甲酸	230	10000	270	800	/	/	水
苯腈	224	13000	271	1000	/	/	水
二苯亚砜	232	14000	262	2400	/	/	乙醇
苯基甲基砜	217	6700	264	977	/	/	/
苯酮	252	20000	/	/	325	180	乙醇
联苯	246	20000	被淹没		/	/	乙醇
顺式均二苯乙烯	283	12300*	被淹没		/	/	乙醇
反式均二苯乙烯	295	25000*	被淹没		/	/	乙醇
顺式苯基-1，3-丁二烯	268	18500	/	/	/	/	异辛烷
反式苯基-1，3-丁二烯	280	27000	/	/	/	/	异辛烷

* 200—230nm 也出现强吸收。

4. 生色团在苯环上取代的衍生物

生色团在苯环上取代后，苯环的大 π 键和生色团的 π 键相连产生更大的共轭体系，这使 B 带产生强烈的深色位移且在 200—250nm 之间出现一个 K 带（$\varepsilon>10000$），有时 B 带淹没在 K 带之中。部分紫外吸收数据如表 8.10 所示。

若按对 E_2 带深色位移的大小，生色团排列的顺序为：



$NO_2>CHO>COCH_3>COOH>COO^{2-}>CN>SO_2NH_2$（$>NH_3^+$）

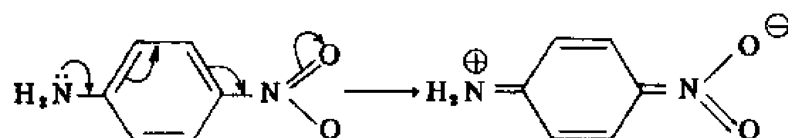
上述生色团都是苯环的间位定位取代基。

5. 多取代苯环

我们先讨论二取代苯环，在这种情况下，需考虑取代基的两种类型：邻、对位定位取代基和间位定位取代基。

1）对位取代

当两个取代基属相同类型时，双取代的最长吸收波长近似为两者单取代时的最长波长。当两个取代基类型不同时（即一个是间位定位取代基，另一个是邻、对位定位取代基），两个取代所产生的深色位移大于单个取代基产生的深色位移之和。这种现象可用共振效应来解释：



与红外吸收相类似，共振效应使吸收移向长波长（低波数）。

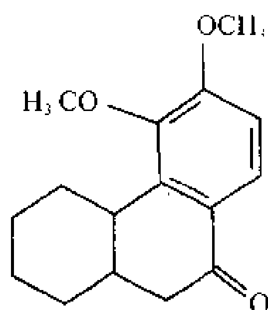
2）邻位或间位取代

此时两个基团产生的深色位移近似等于它们单取代时产生的深色位移之和。

上面所归纳的几条仅用于二取代苯环的紫外吸收位置的估算，在具体进行结构推断时应对比模型化合物。

$R—Ar—\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}—X$ 型衍生物，其紫外主吸收带的位置可用表 8.11 的参数进行计算。

利用表 8.11 的参数可计算有关化合物的紫外吸收带位置，如：



基准值	246（nm）
邻位环取代	+3
间位 OCH_3	+7
对位 OCH_3	+25
计算值	281
实测值	278

表 8.11 计算 R—Ar—C(=O)—X 型衍生物紫外主吸收带的参数（乙醇为溶剂）[G1]

Ar = 苯环			
X = 烷基或环（如 ArCOR）		基准值 246（nm）	
X = H		基准值 250（nm）	
X = OH、OR		基准值 230（nm）	
取代产生的增量（nm）	邻位	间位	对位
烷基或环	+3	+3	+10
—OH、—OCH_3、—OR	+7	+7	+25
—O (oxyanion)	+11	+20	+78*
—Cl	0	0	+10
—Br	+2	+2	+15
—NH_2	+13	+13	+58
—NHAc	+20	+20	+45
—$NHCH_3$			+73
—N $(CH_3)_2$	+20	+20	+85

* 空间共平面受阻将显著地减少此数值。

6. 稠环芳烃

稠环芳烃较之于苯环形成了更大的共轭体系，因此所有的稠环（多核）芳烃的紫外吸收均比苯环移向长波方向，精细结构比苯环更明显。

多核芳烃有两种系列：一种是线式排列，一种是角式排列。相同环数目的多核芳烃，线式排列比角式排列的紫外吸收波长更长。

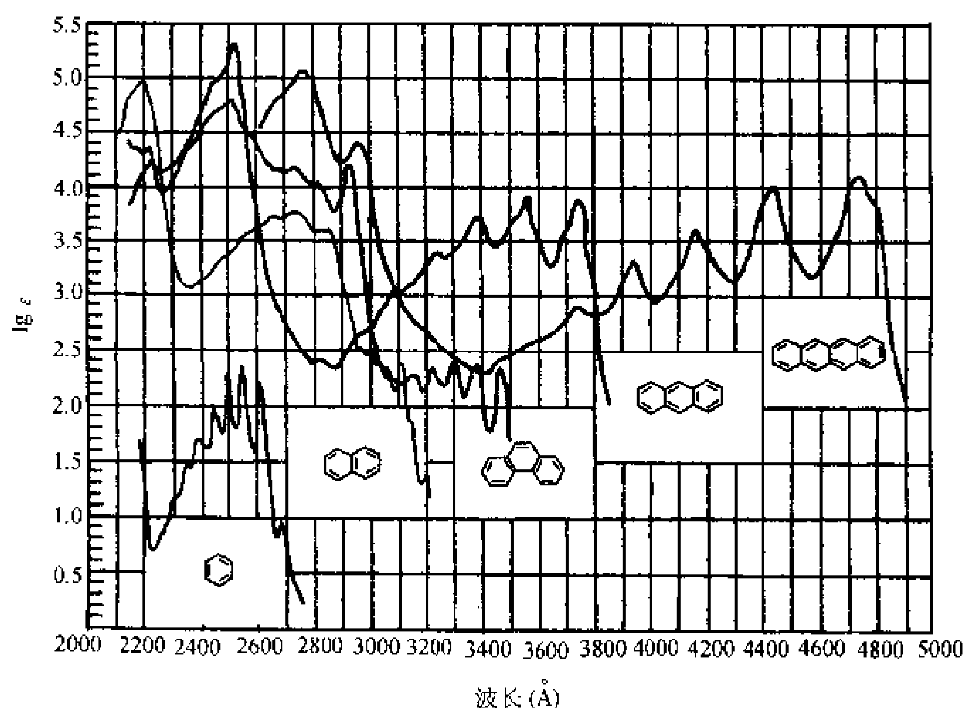


图 8.4 多核芳烃的紫外吸收[CH]

环的数目增加到足够多时，其吸收可延伸到可见光范围。部分多核芳烃的吸收如图 8.4 所示。

从图 8.4 可看到，线式结构的蒽比角式结构的菲吸收波长更长，强度也较高。

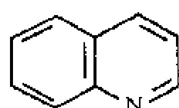
7. 杂芳环化合物

前面已讲过，饱和杂环在近紫外区无吸收，因此只有不饱和杂环，即杂芳环才有紫外吸收。

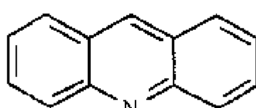
五员杂芳环按照呋喃、吡咯、噻吩的顺序增强芳香性，其紫外吸收也沿此顺序逐渐接近于苯的吸收。在上述三种杂芳环中，硫的电子较氮、氧能更好地和二烯的 π 电子共轭，因此噻吩的紫外吸收在最长波长。生色团、助色团的取代，导致五员杂芳环的紫外吸收发生较大的变化（深色位移和增色效应）。

吡啶的共轭体系和苯环相类似，故吡啶的紫外吸收类似于苯的紫外吸收，吡啶在 251nm 处的吸收强，$\varepsilon=2000$，也显示精细结构。

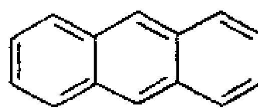
至于稠环杂芳环，它们与相应的稠环芳烃类似，如喹啉（8-1）相似于萘，吖啶（8-2）相似于蒽（8-3）。



(8-1)



(8-2)


(8-3)

关于杂芳环及其衍生物的紫外吸收数据（特别是吸收强度），众多文献之间有较大差异，表 8.12 仅作为参考。

表 8.12　杂芳环衍生物的紫外吸收

化合物	λ (nm)	ε	λ (nm)	ε	溶剂
呋喃	204	6500			蒸汽
CHO	227	3000	272	13200	
NO_2	225	3400	315	8100	
CHO　NO_2	225	8250	310	11600	

续表 8.12

化合物	λ (nm)	ε	λ (nm)	ε	溶剂
H_3C O NO_2			340	1100	
吡咯 N H			211	15000	
N H CHO	252	5000	289.5	16600	
H_3C $COOC_2H_5$ N H CH_3	232	8480	259	5030	
N CH_3 $COOC_2H_5$	240	6000	260	14500	
噻吩 S			231	7400	乙醇
S Cl			236	8700	
Br S Br			252	9100	
HOOC S Br			260 281	9800 12400	
吡啶	198	6000	251	2000	环己烷

8.4 紫外谱图的解析

8.4.1 隔离效应与加和规律

设 A 为生色团，B 为生色团或助色团。当 A 与 B 相连生成 A—B 时，若 B 为生色团，二者形成更大的共轭体系；若 B 为助色团，助色团的孤电子对与 A 形成 p、π 共轭，相比于 A，A—B 出现新的吸收（一般均为强化了的吸收）。

设 C 为不含杂原子的饱和基团，在 A—C—B 结构中，C 阻止了 A 与 B 之间的共轭作用，亦即 C 具有隔离效应。从另一方面来看，A—C—B 的紫外吸收就是 A、B 紫外吸

收之加和，这称为“加和规律”。

如上所述，隔离效应与加和规律是一件事情的两个方面。

由加和规律，我们可知一个化合物的紫外吸收为该分子的（几个）相互不共轭部分的结构单元的紫外吸收的加和。

当研究一个结构复杂的化合物时，由于仅是其中共轭体系或羰基等有紫外吸收，因此可以选取结构上大为简化的模型化合物来估计该化合物的紫外吸收。

8.4.2 紫外谱图提供的结构信息

紫外谱图是用于有机分析的几种谱图之一，这几种谱图的作用往往是部分重叠的（如紫外谱可看出 α，β-不饱和醛、酮，从红外图上也可看出羰基的共轭关系）。紫外分光光度计在有机分析的四大仪器中是最价廉因而也是最普及的仪器；进行紫外测定也快速、方便，因此如能利用紫外数据解决结构问题时，应尽量利用它。

紫外谱图提供的主要信息是有关该化合物的共轭体系或某些羰基等的存在的信息。在 8.3 节中讲述的常见官能团的紫外吸收可以粗略地归纳为下述几点：

①化合物在 220—800nm 内无紫外吸收，说明该化合物是脂肪烃、脂环烃或它们的简单衍生物（氯化物、醇、醚、羧酸等），甚至可能是非共轭的烯。

②220—250nm 内显示强的吸收（ε 近 10000 或更大），这表明 K 带的存在，即存在共轭的两个不饱和键（共轭二烯或 α，β-不饱和醛、酮）。

③250—290nm 内显示中等强度吸收，且常显示不同程度的精细结构，说明苯环或某些杂芳环的存在。

④250—350nm 内显示中、低强度的吸收，说明羰基或共轭羰基的存在。

⑤300nm 以上的高强度吸收，说明该化合物具有较大的共轭体系。若高强度吸收具有明显的精细结构，说明稠环芳烃、稠环杂芳烃或其衍生物的存在。

当然，上述的归纳是粗略的，仅是进行分析的起点。

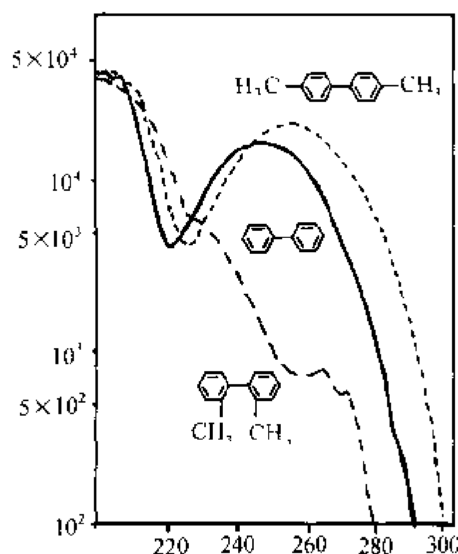


图 8.5 联苯，2，2′-二甲基联苯，4，4′-二甲基联苯的紫外吸收

在 8.3 节所叙述的各经验计算公式，可估计生色团的相互共轭情况或助色团的种类、数目及位置。

形成共轭体系要求共平面，结构上影响共平面的空间阻碍，将影响紫外吸收的位置或强度（或同时影响二者）。反过来，从紫外吸收的位置及强度也可以对化合物中基团的取代位置、顺、反式构型等结构上的空间因素进行推断。

图 8.5 显示了联苯、2，2′-二甲基联苯、4，4′-二甲基联苯的紫外吸收。由于甲基的超共轭效应，4，4′-二甲基联苯的紫外吸收相对于联苯略有深色位移和增色效应。2，2′-二甲基联苯则因两个甲基的取代，妨碍两个苯环共平面，使紫外吸收强度大为下降，并稍显示了苯环的精细结构（从苯形成联苯时，紫外吸收强度大增，精细结构消

失）。若2，2′-二甲基联苯进一步取代成2，2′，6，6′-四甲基联苯，则其紫外吸收基本上回复到苯的紫外吸收。从这一系列的例子可知，利用紫外谱图有助于推断取代基的位置。

表8.10表明，顺式均二苯乙烯比反式均二苯乙烯紫外吸收波长较短，强度较低。因顺式时，两个苯环挤在一起，影响它们共平面。这说明，从紫外谱图有助于确定化合物的顺、反式。

8.4.3 解析紫外谱图方法及有关注意事项

1. 解析谱图方法

紫外光谱是吸收光谱，解析谱图时如同红外谱的解析，亦应同时顾及吸收带的位置、强度和形状三个方面。从吸收带位置可估计产生该吸收的共轭体系的大小；吸收强度有助于 K 带、B 带和 R 带的识别；从吸收带形状可帮助判断产生紫外吸收的基团。某些芳环衍生物，在峰形上显示一定程度的精细结构，这对推测结构是有帮助的。

进行紫外测定时，所需样品量很少，准确称量以计算摩尔吸收系数有困难，但半定量地估算其数值是必要的。

一般紫外吸收谱都比较简单，大多数化合物只有一、两个吸收带，因此解析较为容易。

2. 介质的影响

在进行紫外测定时，介质常有较重要的影响。总的说来，相对于该化合物蒸汽的紫外吸收，低极性溶剂的溶液其紫外吸收变化小，高极性溶剂的溶液其紫外吸收变化大，且精细结构消失。因此一般应尽量采用低极性溶剂。

$n\rightarrow\pi^*$ 跃迁，当溶剂极性增强时，有明显的蓝位移，其原因为化合物基态较激发态极性强，它和极性溶剂形成较强烈的氢键，从而增加了跃迁的能量，导致蓝位移。典型数据如表8.13和表8.14所示。

表 8.13 丙酮紫外吸收的溶剂效应

溶剂	已烷	氯仿	乙醇	甲醇	水
λ_{max} (nm)	279	277	272	270	264.5

表 8.14 N-亚硝基二甲胺的主紫外吸收带的溶剂效应

溶剂	环己烷	二氧六环	乙醇	水
λ_{max} (nm)	365.5	361	351	339

$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁，当溶剂极性增强时，常有红位移（不如 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁溶剂极性增加时的蓝位移明显）。其原因为激发态极性较基态大，当溶剂极性增加时，激发态因生成较强的氢键，能量降低较多，因而有红位移，典型的数据如表8.15所示。

表 8.15 $(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3$ 的 K 吸收带的溶剂效应

溶 剂	己 烷	乙 醚	乙 醇	甲 醇	水
λ_{max} (nm)	229.5	230	237	238	244.5
ε_{max}	12600	12600	12600	10700	10000

苯环 E_2 带（204nm）的溶剂效应需视衍生物中取代基的性质而定。当取代基为给电子取代基时，溶剂效应很小，当取代基为电子接受体时，随溶剂极性的增加而产生红位移。典型数据如表 8.16 所示。

表 8.16 苯环取代衍生物 E_2 带的溶剂效应

R	λ_{max}（水）(nm)	λ_{max}（乙醇）(nm)	$\Delta\lambda$（水-乙醇）
COOH	230	228	2
$COCH_3$	245.5	241	4.5
CHO	249.5	243	6.5
NO_2	268.5	260	8.5

苯酚及苯酚盐、苯胺及苯胺盐在不同介质有不同的紫外吸收。利用此性质可很好地鉴定这两类化合物（见 8.3 节），这里就不再重复了。

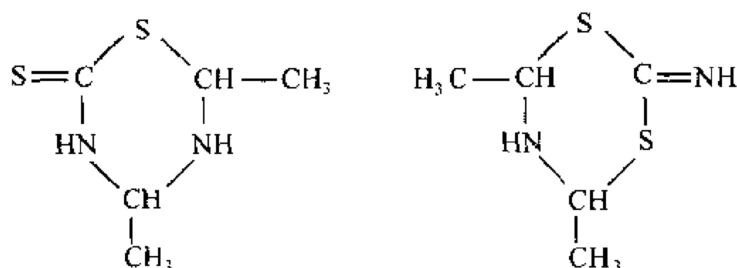
3. 标准谱图

最常用的标准谱图仍为萨特勒（Sadtler）紫外谱图，因它同时有核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、红外谱，且有上述谱图的综合索引，因此查阅萨特勒谱图是十分方便的，其查阅方式和查萨特勒红外谱相似。

8.4.4 紫外光谱用于结构推断应用举例

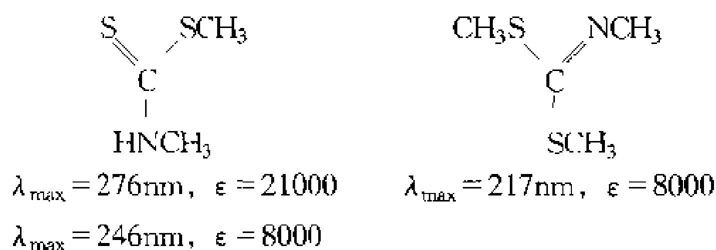
紫外光谱在决定一系列维生素、抗菌素及一些天然物结构曾起过重要作用，如维生素 A_1、A_2、B_{12}、B_1、青霉素、链霉素、土霉素、萤火虫尾部的发光物质等。

二硫化碳和乙醛反应，产物分子式为 $C_5H_{10}N_2S_2$，有下面两种可能结构。



这两个结构式的紫外吸收应有明显不同，因硫酮的紫外吸收比甲亚胺基明显。

选取两个模型化合物：



$\lambda_{max}=276nm$，$\varepsilon=21000$　　$\lambda_{max}=217nm$，$\varepsilon=8000$

$\lambda_{max}=246nm$，$\varepsilon=8000$

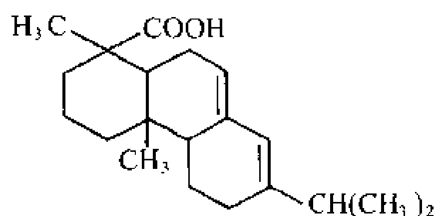
对比未知物紫外吸收：

$\lambda_{max}=288nm$，　　$\varepsilon=12800$

$\lambda_{max}=243nm$，　　$\varepsilon=8000$

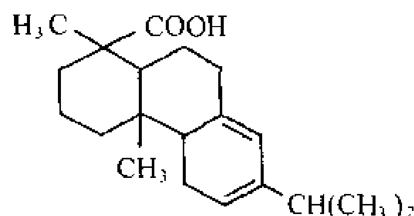
知前一个结构是合理的。

紫外吸收光谱用来决定双键的位置，既简单又有效，例如：



松香酸

235—248nm

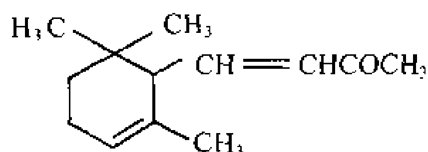


左旋海松酸

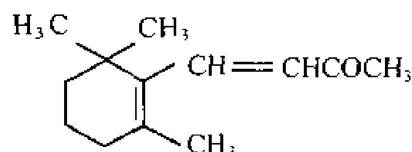
260—283nm

从以上两个结构式及紫外吸收数据可知，若用氢谱、碳谱、红外，其结论都没有紫外的结果清晰。

α 及 β 紫罗兰酮是类似的例子。



α 紫罗兰酮



β 紫罗兰酮

β 紫罗兰酮由于双键共轭，其紫外吸收波长较 α 紫罗兰酮明显地移到了长波方向。

8.5　紫外-可见光谱的进展

由于紫外-可见光谱的结构信息较少，方法也比较简单，因而其进展不如其它几个谱学方法。

值得一提的是导数光谱法（derivative spectroscopy）。

通常所测的紫外吸收曲线为吸光度 A 与波长 λ 的关系，即

$$A = f(\lambda) \tag{8-6}$$

（8-6）式也即为零阶导数光谱。

对（8-6）式进行微分，得：

$$\frac{dA}{d\lambda} = f'(\lambda) \tag{8-7}$$

(8-7) 式为一阶导数光谱。类似地，有：

$$\frac{d^2A}{d\lambda^2} = f''(\lambda) \tag{8-8}$$

(8-8) 式为二阶导数光谱。

若零阶导数光谱为一高斯型吸收峰，一阶导数光谱则有一个正峰和一个负峰，二阶导数光谱则有正、负、正三个峰。利用导数光谱可以区分重叠的谱带，增加紫外吸收信息的可靠性，在用于定量分析时可减少干扰。

从紫外-可见光谱仪的发展来看，二极管阵列检测（diode array detection）已应用不少。特别是作为 HPLC 的检测器，它具有快速测定的优点。当采用二极管阵列检测器时，仪器不再是按波长进行扫描，而是光束经分光后直接照在紧密排列的二极管阵列上，每个二极管测量光谱中的一个窄带，因而紫外光谱的测定在瞬间同时完成。这特别适合于快速、动态过程的检测。

二极管阵列检测器由一个个光电二极管紧密排列组成。每个二极管有一个专用电容，经传输开关接到总输出线上。先将电容器充电至特定的电平。光子照射到二极管，产生电子，使电容器放电。电容器的放电量反映二极管所受光照射的强度。电容经规定的间隔再充电，该间隔即为测量的周期。每个二极管处于特定的位置，相应于一定的波长。

需指出，由于二极管有一定的尺寸，并排的数目不可能太多，因此二极管阵列检测的分辨率不如分光型仪器。

综合参考文献

[G1] R.M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morill, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th Ed., John Wiley&Sons, Inc., 1991

[G2] V.M. Parikh, Absorption Spectroscopy of Organic molecules, Addison-Wesley, 1974

第九章　谱图综合解析

前面八章已分别介绍了核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、核磁共振二维谱、质谱、红外和紫光吸收光谱等在鉴定有机物结构中的作用，本章将综合运用前面各章的知识解析各种谱图，以对有机物结构作出准确的推断。

虽然色谱-质谱或质谱-质谱可分离、分析混合物，但仅依靠质谱数据（或加上色谱保留指数的数值），难以确定未知物结构。必须通过各种分离技术，如柱层析、薄层层析、纸层析、制备色谱等（有时还辅以蒸馏、溶解、结晶以及酸、碱处理等预处理手段）分离出未知物的纯样，再用纯样作出各种谱图，在对各种谱综合分析之后，方能推断出未知物的结构。

从各种谱学方法的内容以及从本书各章的篇幅都可以知道：我们推导结构时突出强调核磁共振谱图的作用，可以说是以核磁共振谱图为基础来推导结构。这是因为核磁共振谱图规律性强，可解析性高，信息量多，谱图多样。以核磁共振谱图为基础，推导结构便捷，准确度高。

本章先讨论用一维核磁共振谱再辅以其它谱图推导结构的方法。即以核磁共振氢谱、碳谱为基础，配合质谱、红外光谱等推出结构。以后讨论基于二维核磁共振谱推导结构的方法，分为三种情况讨论。采用二维核磁共振谱，可以解决更复杂的结构问题。最后是一些推导实例。

当未知物分子量大，结构复杂，特别是当未知物为一新的结构的化合物时，即或利用几种二维核磁共振谱，再辅以其它谱图数据，也可能仍不能推出完整的结构。在这样情况下，可以采用下述方法。

1）尽力制备未知物样品的单晶。用该单晶测定 X 射线衍射的数据，通过对衍射数据的处理，可以得到该未知物的准确结构（除所含原子及其相互连接顺序之外尚有键长、键角等数据）。近十几年来，由于“直接法”的发展，已使一般的有机化合物都可通过单晶 X 射线衍射法解决结构问题。在直接法发展起来之前，对样品是有限制的，如重原子法要求化合物含重原子。

2）当样品为非晶体或不能制成单晶时，用适当的化学反应将未知物裂解，使之降解而生成几个较小的分子。经分离，分别定出每种小分子的结构之后，再“拼”出原未知物的结构。

9.1　综合解析一维核磁共振谱和其它谱图的步骤

综合解析一维核磁共振谱和其它谱图无固定步骤。这里，作者根据自己多年科研和教学实践，归纳下述解析步骤和思考方法，供读者参考。

关于溶剂峰、杂质峰等的识别，请参阅前述各章，此处不再重复。

1. 初步查看、分析各种谱图并得出一些最明显的结论

在分析核磁共振氢谱时，应注意谱仪的工作频率。从第二章中我们已经知道耦合裂分的复杂程度与仪器的工作频率有关：频率越高，耦合裂分情况越简单。若已知谱仪的工作频率，便可从谱峰的分裂间距（ppm）估算出耦合常数（Hz）。当然，从常见的链状烷基^3J耦合裂分值（$^3J=6—7Hz$）也可以估计出其它谱峰间距所对应的赫兹数。

从氢谱的积分曲线，可以找出各种官能团的氢原子数的相互比例关系，在某些情况下，可以确定其具体数目（若存在可识别的甲基或可识别的取代苯环等，它们可作为计算的基准）。

从氢谱可清楚地看出是否存在羧酸、醛、芳环、烯、甲氧基、亚甲基长链、异丙基、特丁基等。

对核磁共振碳谱，应注意作图时的去耦方式，最常见的全去耦碳谱，其中各谱峰高度不严格地反映各种碳原子的比例，但有时也可以粗略地估计谱线所代表的碳原子的数目。

当分子无任何对称性时，碳谱中谱线的数目等于该化合物中碳原子的数目。当分子具有整体的对称性或局部的对称性时，碳谱谱线数目少于分子中碳原子数。

在解析碳谱时，应尽可能把它和氢谱关联起来。当碳谱具有偏共振去耦结果，或有APT、INEPT、DEPT的数据时，这种关联更易做到。譬如对某一个CH_2来说，它在氢谱中有峰，在碳谱中也有峰。在大多数情况下，某含氢官能团在氢谱中处于较高场位置时，该碳原子在碳谱中也处于较高场位置（当然也有例外，因此准确地关联二者需作选择性去耦或异核位移相关二维谱)。通过碳谱和氢谱的关联、比较，可以知晓碳谱中代表不只一个碳原子的某些谱线，以及它具体代表了几个碳原子。如果并非每条谱线都代表一个碳原子，这说明分子有一定的对称性。另一方面，从氢谱积分曲线高度的相对比例，结合碳谱则可换算出它们对应氢原子的具体数目。

从碳谱化学位移的三个大区：羰基区、双键区、单键区的谱峰很容易得出有关结构的大量信息。

从质谱分子离子峰组的存在与否及强度，碎片离子的多少及低质量区的碎片离子系列可对化合物类型（芳香、脂肪）作一估计。从分子离子峰组可立即看出分子中是否存在S、Cl、Br这三种杂原子以及分子中大约有多少个碳原子。从低质量区的离子系列、从某些特征的峰，可以看到某些官能团的存在。

从红外图的官能团区可以清楚地看到存在的官能团，从指纹区的某些强吸收也可以得到某些官能团的信息。

从紫外谱图可以估计化合物共轭体系的大小，当吸收显示精细结构时，可知芳环的存在。

2. 分子式的确定

倘若用高分辨质谱仪器做了精确质量数的测定，分子式（甚至重要离子的元素组成式）就得到了。若没有分子离子峰精确质量数的数据，就只能从分子量的整数值并配合其它谱图数据推出分子式。

化合物所含碳原子的数目可从碳谱得出。如果碳谱有偏共振去耦或 APT、INEPT、DEPT 等任一数据时，碳原子上所连氢原子的数目可以算出；由氢谱的积分曲线并以个别可识别基团的氢原子数作为基准，化合物中所含氢原子数目可以算出。如碳原子上所连氢原子数目小于化合物氢原子数目，这表明化合物含活泼氢。无论如何，纵然分子存在对称性（使分析碳谱有一定困难），或氢谱积分曲线所示结果不十分清楚时，结合氢谱和碳谱，对确定化合物中碳原子和氢原子的数目是无问题的。

从氢谱和碳谱还可以推导出某些杂原子的存在：如从碳谱可知 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 、$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$、—CN；从氢谱可知活泼氢（相应就有杂原子）及 —OCH_3 等。

综上所述，从碳谱和氢谱已能确定分子中绝大部分（甚至全部）的元素组成：碳原子数、氢原子数及某些杂原子，其余仅是部分杂原子而已。

分子中所含杂原子的种类及数目则从质谱可提供大量信息。前面已讲述从［M+2］/M（或再加上［M+4］/M 等）的峰强度比的数值很易确定分子中 Br、Cl、S 原子的数目。利用氮规则，从分子量可以分析出该化合物含氮原子数的信息。若存在比烷基或苯基离子系列大两个质量单位的离子（如 m/z 为 31、45，或 m/z 为 93 等），可知分子中氧的存在；从 M−18，M−29 等峰的存在也可知分子中氧的存在。从 M−19、M−20（HF）、M−50（CF_2）等质谱峰可知分子中氟的存在。从 M−127 的峰可知碘的存在。

经过上面的分析，所找出的未知物元素组成可能已与其分子量对应，若属此情况，分子式已知晓；若二者之间还存在简单的质量差额，可补充相应元素组成，或至少可以找出质量差额所相应的几种元素组成的可能性。如质量差额为 16，这说明分子中还存在着一个氧原子；如质量差额为 28，分子中可能还存在两个氮原子或存在有另一个羰基，该羰基因与某一羰基化学位移相等，二者谱线完全重合。如质量差额为 32，可能分子中还存在着两个氧原子（当 M 峰强度不低时，硫原子的存在可从 M+2 峰看出；当 M 峰强度低时，M+2 峰不出现，此时应考虑分子中存在着一个硫原子的可能性）。

从分子式立即可算出该化合物的不饱和度，当不饱和度大于 4 时，应考虑苯环的存在。

3．确定分子中存在的官能团

9.2 节中将详细地讨论这个问题，此处从略。

4．以某些官能团为出发点扩大未知物分子的结构单元

氢谱的耦合裂分及化学位移值常常是找出相邻基团的重要线索。碳谱的 δ 值及是否表现出分子的对称性对确定取代基的相互位置也起一定的作用。质谱上要碎片离子之间的质量差额、亚稳离子、重要的重排离子都可能得出基团相互连接的信息。不饱和基团形成大的共轭体系可从紫外图反映出来。在红外图中，某些基团的吸收位置可反映该基团与其它基团相连接的信息（如羰基与双键共轭时，红外吸收频率移向低波数）。

5. 利用已确定的结构单元，组成该化合物的几种可能结构

如果已找出的结构单元中的不饱和基团已和分子的不饱和度相符，则考虑它们之间各种连接顺序的可能性。若已找出的结构单元中的不饱和基团的不饱和度低于分子的不饱和度，除应考虑已确定的结构单元的相互连接之外，还应考虑分子中环的组成（环的数目等于上述二数之差）。

在组成分子的可能结构时，应注意安排好不饱和键以及杂原子的位置（特别是杂原子的位置），因它们的位置对氢谱、碳谱、质谱、红外、紫外均可能产生重要影响。当组成几种可能的结构时，某些谱图的数据可能已超出该官能团的常见数值，这种情况（至少在初步考虑可能结构时）是可以容许而不能轻率地加以排除的。当然，若所推测的结构与已知谱图有很明显的矛盾时，应予以除去。

6. 选择出最可能的结构

以所推出的每种可能结构为出发点，对各种谱图进行指认。如果对某结构各种谱图的指认均很满意，说明该结构是合理的、正确的。当几种可能结构与谱图均大致符合时，可以对某些碳原子或某些氢原子的 δ 值进行计算，从计算值与实测值相比的结果，找出最可能的结构。

在指认不能顺利完成，或计算值与实测值差别很大时，这说明该结构是不合理的，此时应重新推出别的结构式，并再通过指认来校核该结构的合理性。

9.2 确定未知物所含官能团（或结构单元）

在所测得的各种谱图中，虽然从某一谱图反映的信息即可确定某种官能团的存在，但从另一方面来看，分子中某一官能团的存在应该在各种谱图（有时是它们之中的大多数）中都反映出来，至少是和各谱图不应有矛盾。

有机化合物常见的官能团很多，现仅以几种最常见的为例进行讨论。取代苯环因涉及取代基数目、种类及取代位置，内容较丰富，故列为讨论之首，对本节末讨论的官能团，读者可结合前面各章的数据加以研究、归纳。

9.2.1 取代苯环

取代苯环在下述五种谱图中均有所反映：

氢谱：$\delta=6.5$—8.0ppm 有峰，除对位取代以外，一般取代苯环峰形都较复杂。

碳谱：$\delta=110$—165ppm 有峰，一般有取代的碳原子的 δ 值都明显移向低场。

质谱：存在 m/z39、51、65、77 序列，常可见 m/z91、92。苯环的存在能使分子离子峰强度增加。

红外：官能团区有 ~3030、~1600、~1500cm^{-1}的吸收峰，苯环取代区（670—910cm^{-1}）有吸收峰。

紫外：吸收位置视共轭体系的大小而定，但吸收波长总大于 250nm。

以本书所提出的苯环三类取代基的概念，同时分析氢谱中苯环氢的化学位移和耦合

峰形，原则上可清楚地得出单取代苯环的取代基类型的结论（参阅 2.5.1）。下面仅就多取代苯环进一步讨论。

1. 苯环上取代基数目

从氢谱苯环区谱峰所对应的氢的数目（它反映苯环取代后所剩下的氢的数目）可推出苯环上取代基的数目。这种推论是比较可靠的。

从碳谱中被取代的苯环碳原子 δ 值移向低场且偏共振去耦时为单峰，DEPT 等数据也可以确定苯环上取代基的数目。当分子具有对称性时，应予以相应的修正。

2. 苯环上取代基的类型

下面几点可帮助判断取代基类型

1）氢谱

从氢谱中苯环氢的化学位移可以对苯环取代基的类型作出估计（2.5.1）。

从一些基团在氢谱中的化学位移，有可能区分该基团是与苯环还是与脂肪链相连的，如苯环上甲氧基 $\delta \approx 3.9$ppm 而烷基链上的甲氧基 $\delta \approx 3.6$ppm。再如苯环上的羟基（酚）比烷基链上的羟基（醇）有更大的 δ 值。

2）红外

从红外吸收峰的位置可判断基团是否与苯环相连。如脂肪族硝基的吸收频率大约在 1370、1550cm^{-1}而芳香族硝基的吸收频率大约在 1345、1525cm^{-1}。这是因为硝基与苯环共轭，使吸收频率明显地移到低波数方向。其它如醇和酚在指纹区吸收峰位置的差别、脂肪醚和芳香醚吸收位置的差别等也都是这样的例子。

3）质谱

从质谱图中寻找与苯环有关的碎片离子或找出从苯环掉下的中性碎片（表 6.4），可以帮助判断苯环上的取代基。

4）碳谱

氧、氮原子使苯环上被取代的碳原子的 δ 值大幅度地移向低场方向。

5）紫外

苯酚、苯胺的存在可以中性介质下测定的紫外数据对比在酸性（或碱性）介质下重新测定的数据来确识（8.3.3）。

3. 取代基的位置

当取代基的种类已知时，它们在苯环上的取代位置可以通过下述方式分析：

1）对苯环上剩余氢的 δ 值进行计算

按各种取代位置的可能性，对苯环上剩余氢的 δ 值进行计算并与实测值对比，从而得出苯环取代的位置。

2）从氢谱的苯环取代区的峰形进行分析

随着高频仪器的使用，苯环取代区的谱图得到很大的简化，常可近似采用一级谱图的分析方法（但并非高频仪器所作的图都可以近似按一级谱分析），这可以帮助对苯环取代位置的确定。

3）对苯环上各个碳原子的 δ 值进行计算

按各种可能的取代位置，对苯环上各个碳原子的 δ 值进行计算并与实测值对比，从而确定取代基的相互位置。由于碳谱苯环区范围有 60ppm，所得结果较氢谱准确、清楚。

4）红外图中苯环取代区吸收峰位置可帮助判断苯环取代位置，但取代基团极性强时，这样的判断可能不准确。

5）当有邻位取代基团时，质谱中可找到因邻位效应产生的特殊重排峰（参阅 6.3 节）。

9.2.2 正构长链烷基

正构长链烷基无紫外吸收，但它在其余几种谱图上均有所反映。

核磁共振氢谱中，除连接取代基的 α-CH_2 的谱峰处于相对低场位置外，各个 CH_2 的 δ 值均十分接近（β-CH_2 的谱峰位置稍偏低场），在约 1.25ppm 处形成一个大峰。该峰粗看为单峰，因各 CH_2 的 δ 值很相近，细看有很多小峰尖，因这是一个强耦合体系。

碳谱中，除 α-CH_2 之外，链上其它碳原子的谱线都在较高场位置（$\delta<35$ppm），其中有几个碳原子的谱线很靠近（~28ppm）。

质谱中，无分枝的烷基链会产生 m/z29、43、57……系列的离子，各峰簇的顶点构成一平滑曲线。

在红外图中，约 2920、2850cm^{-1}两处形成强吸收，约 1470cm^{-1}处吸收明显，并可见约 723cm^{-1}处的吸收峰。

9.2.3 醇和酚

醇和酚的羟基都可通过重水交换而变成—OD。重水交换后重测氢谱，OH 的信号消失，因此，用核磁共振氢谱可对分子中 OH 的存在作出最准确的判断。醇和酚羟基的 δ 值都受氢键的影响，因此其 δ 无定值，且和作图的条件有关，但酚的羟基峰相对于醇的羟基峰在低场方向（参阅表 2.10）。

醇和酚在碳谱上不能直接反映，但与氧相连的碳原子谱线移向低场方向。

醇的质谱常不显示分子离子峰，但 M－18 的峰常可见到。伯醇、仲醇、叔醇分别产生强的 m/z31 或 $31+n\times14$ 的离子（注意还有碎片离子的重排反应）。

酚显示强的分子离子峰，M－CO 的峰较强，M－CHO 的峰也有相当强度。

醇和酚在约 3300cm^{-1}处强而较宽的吸收峰具有鲜明的特征，醇和酚在约 1050～1200cm^{-1}还有 C—O 振动的吸收峰。酚的吸收相比醇在高波数。

醇无紫外吸收，酚有紫外吸收，而且当介质从中性变为碱性时，吸收移向长波方向并伴随有吸收强度的增加。

9.2.4 羰基化合物

羰基化合物在氢谱上没有直接的信息，而在碳谱、质谱、红外、紫外图上均有明显的谱峰，特别是在碳谱和红外谱中，羰基具有突出的特点。

羰基化合物种类很多，现仅列举醛、酮、羧酸、羧酸酯、酰氯为例。它们的各种谱图的特征如表 9.1 所示。事实上，其它羰基化合物的谱图特征也可参考该表。

表 9.1　部分羰基化合物谱图的主要特点

化合物类别	醛	酮	羧　酸	羧酸酯	酰　氯
^{1}H NMR	δ：9.0—10.0ppm	不直接反映	δ：10.0—13.0ppm	δ（OR）：3.3—4.5ppm	不直接反映
^{13}C NMR	δ>195ppm	δ近于200ppm或更大	δ：172—182ppm	δ：167—178ppm	δ：165—173ppm
	δ>180ppm（α，β-不饱和醛）	δ>185ppm（α，β-不饱和酮）	δ：165—175ppm（α，β-不饱和酸）	δ：158—167ppm（α，β-不饱和羧酸酯）	
MS	1）链状醛当存在γ氢时，重排产生 m/z44＋n×14 的离子 2）M－1^{+}，芳香醛的此峰更明显 3）m/z29（脂肪醛）M－29（芳香醛）	链状酮存在γ氢时重排产生 m/z58＋n×14 的离子	1）链状羧酸当存在γ氢时重排产生 m/z60＋n×14 的离子 2）m/z45＋n×14 的离子	1）链状羧酸酯存在γ氢时重排产生 m/z74＋n×14 的离子 2）双氢重排产生比简单断裂大两个质量单位的离子	1）分子离子同位素峰簇显示氯的存在 2）链状酰氯存在γ氢时重排产生 m/z78＋n×14 的离子并有相应的^{37}Cl 同位素峰
IR	1）O=C—H ~2820，~2720cm^{-1} 2）C=O ~1720cm^{-1}	C=O ~1715cm^{-1}（无共轭，无环张力）	1）—OH：3000—2500cm^{-1}的宽吸收 2）C=O 1725—1700cm^{-1}	C=O 1735—1750cm^{-1}	C=O 1815—1770cm^{-1}
	~1690cm^{-1}（α，β-不饱和醛）	~1675cm^{-1}（α，β-不饱和链状酮）	1715—1690cm^{-1}（α，β-不饱和酸） 3）~920cm^{-1}		1780—1750cm^{-1}（α，β-不饱和酰氯）
UV	~290nm（无共轭体系形成时）	~280nm（无共轭体系形成时）	~205nm（无共轭体系形成时）	~205nm（无共轭体系形成时	~235nm（无共轭体系形成时）

9.3 基于二维核磁共振谱推导有机化合物结构

从前面第四章可知，多种类型的二维核磁共振谱的出现开辟了鉴定有机化合物结构的新途径。采用二维核磁共振谱之后，所鉴定的结构可以更复杂，分子量更大；就方法本身来讲也是更客观、更可靠，而且也增加了解决问题的多样性。通过9.4中的例子，可以加深这方面的感性认识。但由于典型的、理想的例子还不够全面，因而不能对本节所述的方法得到全部的论证。

按作者的意见，可把二维核磁共振谱用于结构鉴定归纳成三套方法，分别在后面三个小节中叙述。

下述几点总体考虑，提供读者参考。

①二维核磁共振谱的应用包括了一维（通常）核磁共振谱的应用。首先从作图来看，作二维谱之前是必须先作一维谱的，这才能选定作二维谱的一些参数。在位移相关类二维谱的上方或可能再加其侧面，有相应的一维谱的“投影”。实际上，这是把一维谱“放”到该位置，以显示较高分辨率。再者，为提高二维谱的分辨率，二维谱的谱宽常小于一维谱，以H，C-COSY为例，羰基等处于低场的季碳原子，它们没有直接相连的氢原子（醛除外），因此 F_2（^{13}C 化学位移范围）中就可把这一段去掉。另一方面，一维氢谱、碳谱（包括DEPT）分辨率好，峰组拥挤时还可局部放大。从上面三方面的分析可知，虽然我们应用二维核磁共振谱，一维氢谱、碳谱是有机地包含于其中的。

②虽然核磁共振谱对于鉴定未知物结构提供的信息量最大，但是我们还是提倡多种谱图的综合利用，至少不强调使用核磁共振谱的“惟一性”。一方面，其它谱图可提供重要的结构信息；另一方面，往往作其它谱图并不复杂，费劲，因此我们没有必要强调仅仅用核磁共振谱来解决结构问题。当然，如果有时仅用核磁共振谱即明确地解决了结构问题，那么此时也可以不用其它谱图。

③从二维核磁共振谱的功能来说，不依靠有关的化学知识（如 δ 值和结构的相关），也可能得到满意的指认或推导结构的结果。但是如果我们利用有关的化学知识，利用我们在一维谱中积累的经验，至少求解过程可以更加快捷，因此我们在应用二维核磁共振谱的时候，并不排除在一维谱中已获得的知识。

9.3.1 以位移相关谱为核心推导未知物结构

以位移相关谱为核心推导未知物结构是目前应用最多，也是发展成熟的方法。该法需要下列谱图：氢谱、碳谱及DEPT、COSY和H，C-COSY（或HMQC，或HSQC）。有时还需补加COLOC（或HMBC）。该法解析步骤如下：

1．确定未知物中所含碳氢官能团

结合氢谱、碳谱、DEPT、H，C-COSY可以知道未知物中所含碳氢官能团的信息，即它含有多少个 CH_3，CH_2，CH，$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$。配合化学位移的信息，可以区分是饱和的

CH_2（—CH_2—）还是不饱和的 CH_2（—C═CH_2）；饱和的 CH 还是不饱和的（烯或芳环中的）CH。少数情况（如糖环中的 C-1 原子）时，碳原子与两个氧原子相连，其 δ 值超过 100ppm，有可能引起混淆，这是需要加以注意的。

在这里，我们要强调H, C-COSY 所带来的丰富信息。H, C-COSY 把直接相连的碳和氢关联起来，从而完成了氢原子往碳原子上的归属（或者，剩下不连接于碳原子的活泼氢）。需说明的是这个归属是很清晰的。一方面，因碳谱的化学位移宽，碳谱谱线之间较少发生重叠；另一方面，H, C-COSY 中的相关峰比较清楚。再结合 DEPT 的数据，每条碳谱谱线，它们是哪一种碳原子（CH_3、CH_2、CH，—C—），与之相连接的氢是在何处出峰，都一目了然。我们再从氢谱来看，稍具复杂结构的有机化合物，其氢谱谱峰常常是相互重叠的，这就给氢谱的解析、指认带来困难。

在解析通常的一维氢谱的时候，需分析每个峰组的 δ 值和峰组的形状。在一维谱中，特别强调找出峰组内和峰组间的等间距。当峰组间发生相互重叠时，这样的分析方法就遇到很大的困难。现在运用H, C-COSY 之后，这个困难就解决了，示意图 9.1 说明了这个情况。

从示意图 9.1 可知，在氢谱的 δ_b 处，有四组氢原子的峰重叠在一起；①与碳原子 A（CH）相连的氢；②与碳原子 B（CH）相连的氢；③碳原子 C（CH_2）上面的两个氢和④碳原子 D（CH_2）上的一个氢。

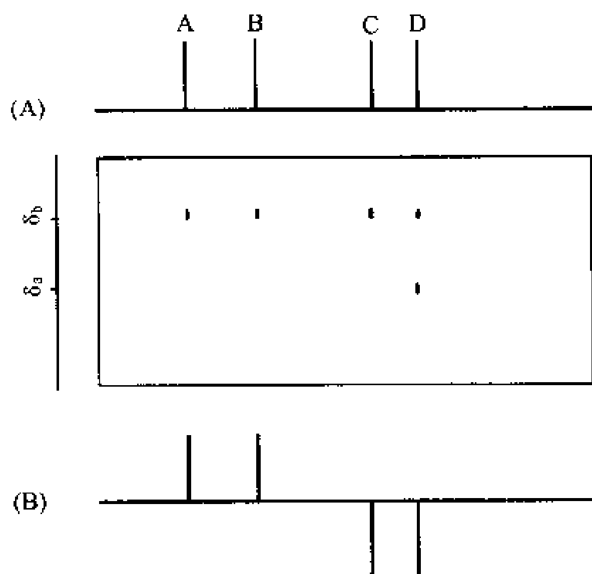


图 9.1　H, C-COSY 使重叠的氢谱谱峰得到分辨

(A) H, C-COSY，(B) DEPT

下面我们马上要讨论 COSY 的作用，COSY 可找出化合物中的$^3J_{HH}$耦合关系。当氢谱谱峰相互重叠时，COSY 的解析也比较麻烦，但有了 H, C-COSY 的帮助，知道是哪几组氢相互重叠的，这就有力地推动了 COSY 的指认。

在推导未知物结构时，把氢谱的各个峰组和碳谱的各条谱线关联起来是必要而有益的。这样可对官能团，甚至于该官能团所处的环境作出较准确的判断。譬如某 CH_2，其 δ_H 为 5.2ppm，似有可能为烯氢，但从 δ_C 为 74ppm 可知，该 CH 不可能为烯，只是因与氧相连，再受到一些去屏蔽作用因而 δ_H 较大。再如某 CH，δ_H 不大而 δ_C 相对较大，我们可以知道该 CH 不与电负性基团相连（否则 δ_H 较大）但有较大基团与之相连，由于 δ_C 对空间因素较敏感，因而 δ_C 较大。

以上所述，均是H, C-COSY 所能起的作用，总之，我们要尽量利用它的信息。

现在我们再回到推导未知物结构的途径上来，由于结合了氢谱、碳谱、DEPT 和 H, C-COSY，我们得到了未知物中所含碳氢官能团的信息。

从氢谱得到的未知物所含氢原子总数，减去 DEPT 所示与碳原子相连的氢原子总数，就知道未知物是否有与杂原子相连的氢。再对比H, C-COSY，从氢谱中扣除与碳原子相连的氢的峰组，于是可知与杂原子相连的氢的峰的位置。

2. 确定未知物结构片断

利用 COSY 找出未知物中$^3J_{HH}$耦合关系，再结合H, C-COSY，我们就知道了若干碳-碳之间的连接关系。在前面所讨论的基础上，我们把未知物中的所有碳氢官能团组合成若干个结构片断（结构单元）。

下列几点请读者注意：

1）结构片断终止于季碳原子或杂原子，因为$^3J_{HH}$耦合关系终止了。

2）在一些特殊的情况下，邻碳氢可能未显示 COSY 的交叉峰。譬如说二面角接近90°，^3J 接近极小值，就有可能出现这样的情形。

3）COSY 一般显示$^3J_{HH}$的相关，但也可能显示长程耦合的相关，当长程耦合常数相对较大时会出现这样的情况。当估计到出现这样情况时（例如发现某 CH_2 和三组不同碳的氢相关，这是结构所不允许的），应分析 COSY 交叉峰的强度，长程耦合的交叉峰强度总是相对低的。

3. 确定未知物中季碳原子的连接关系

一般情况下，有机化合物中含有不连氢的季碳原子（酮、羧酸、羧酸酯、酰卤等的羰基碳原子亦属于此列）。由于它们不直接连氢，因此在 COSY 中没有与其对应的交叉峰。它们与其它碳氢基团的连接关系只能由碳-氢长程耦合相关类的二维谱来完成，最常用的是 HMBC、COLOC。不管是 HMBC 还是 COLOC，在作图时都针对^{13}C 和^1H 之间的长程耦合常数。在通常条件下，较经常出现的是跨越三根键的^{13}C-^1H 长程耦合，即$^3J_{CH}$的相关。也可能出现$^2J_{CH}$的相关。偶尔会出$^4J_{CH}$的相关。

有了^{13}C-^1H 长程耦合的信息，我们就可以把季碳原子和别的碳氢官能团连接起来。在前一步骤所得的若干结构片断就扩大为较大的结构片断。因季碳与四个其它碳氢官能团（或对羰基而言，再与其它两个碳氢官能团）相连，因而通过季碳的连接，结构片断的延伸进展很大。当然，完成这样的连接难度也较大，因连接的可能性较多。

另需说明的是，这类二维谱也可以反映跨越杂原子的^{13}C-^1H 长程耦合关系，因而对于下一步也是很有用的。

4. 确定未知物中的杂原子，并完成它们的连接

1）单独使用核磁共振方法，我们可以确定未知物含有杂原子。如从氢谱可判断存在甲氧基、氮甲基、活泼氢、杂芳环（也就知道相应的杂原子）。从碳谱可知羰基的存在（并判明其种类），—C ≡N，—C(—)=N—，杂芳环等。

2）完成杂原子和其它官能团的连接。

为达到从目的，可采用下列途径：

①从 δ_C，δ_H 的数值来判断碳氢官能团与杂原子的连接关系。

②通过^{13}C-^{1}H的长程耦合关系

这一途径是很重要的，如在糖类结构中，找出 $-\overset{|}{\underset{|}{C^{*}}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H^{*}$ 之间的耦合，即把这一结构单元确认了

经历上述四个步骤，推导未知物结构即告完成，但为提高所得结构的可靠性，需要进行对谱图的指认。

5. 谱图的指认和结构的核实

由于这里主要依靠核磁共振谱图推结构，因此下面仅限于对核磁共振谱图的指认和核实。

1）对碳谱、氢谱的指认着重校核每个官能团的 δ_C 和 δ_H 是否合理。电负性基团的取代、是否相邻大的基团、是否与其它双键共轭、分子内是否有手性中心、双键的顺反式等等都可能对 δ_C、δ_H 产生影响。

特别是使用高场谱仪时，氢谱裂分的峰形比较清楚，其形状有可能帮助判断结构单元的正确性。

2）对所用二维谱的核实。H, C-COSY（或 HSQC、HMQC）交叉峰一般比较清晰，不易错误指认。无谱峰重叠时，COSY 的结果不致混淆；当谱峰重叠时，COSY 的识图需小心从事。^{13}C-^{1}H 长程耦合类的二维谱（COLOC，HMBC 等）的识图需格外小心，因其碳、氢之间的相关情况较复杂。

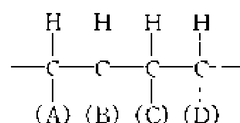
3）NOESY 类二维谱的协助。对于具有复杂结构的有机化合物，作出 NOESY 类的二维谱，以帮助确认几个结构片断之间的连接关系是很有好处的。因为若某些氢核的空间距离比较近，势必要求一定的相互连接。另外 NOESY 类二维谱对确定未知物的构型也大有裨益。

9.3.2 以 HMQC-TOCSY 为核心推导未知物结构

迄今为止，利用二维核磁共振谱图来推导未知物结构，其绝大部分均系采用 9.3.1 所说的方法进行的。本小节所述方法就总体来看和前述方法相近，但其改进之处，正是确定未知物的结构片段这一核心部分，因此我们把它突出出来，作为新的一小节。

从上一小节我们知道，各个结构片段中的连接关系是由 COSY 完成的，由 COSY 确定^{1}H-^{1}H 的^{3}J 耦合关系，再结合H, C-COSY（或 HSQC，HMQC），从而得到碳与碳的连接关系。对于无重叠的氢谱，这条路是毫无问题的。对于有一些重叠的氢谱，如前所述，如果很好分析H, C-COSY 的交叉峰，完成结构片段的推导，问题也不大。但是对于严重重叠的氢谱（δ 值十分靠近），我们就无法辨认某一交叉峰到底是属于哪一峰组的了。这时，如果采用 HMQC-TOCSY（当然也可以用 HSQC-TOCSY）就可以克服这个困难，准确地确定碳-碳之间的连接关系。

设想有下列结构片段：



如果我们作 HMQC，会得到 C（A）-H（A），C（B）-H（B），C（C）-H（C），C（D）-H（D）相关的信息。现在我们作 HMQC-TOCSY，并逐渐增加 TOCSY 脉冲序列中的等频混合时间。假设我们以 C（A）作为观察的出发点，我们会逐渐观察到 C（A)-H（A），C（A）-H（A）-H（B），C（A）-H（A）-H（B）-H（C），C（A）-H（A）-H（B）-H（C）-H（D）的相关峰。即随着等频混合时间的逐渐加长，对应 C（A)的相关峰的数目逐渐增加。从相关峰出现的顺序及强度，可以判断各氢原子相距 C（A）的远近。特别是当采用 IDR-（inverted direct response）HMQC-TOCSY[1]时，碳原子与直接相连的氢原子的相关峰为负峰，而碳原子与其它氢原子的相关峰为正峰，因此可以准确无误地区分 C（A）-H（A）和 C（A）-H（B）等的相关。

以上是从碳原子作起点来观察 HMQC-TOCSY 中的相关峰。现在我们把某一氢原子作为出发点。假定从 H（A）出发，当逐渐增加 TOCSY 脉冲序列中的等频混合时间时，则可以逐渐观察到 H（A）-C（A），H（A）-C（A）-C（B），H（A）-C（A）-C（B）-C（C），H（A）-C（A）-C（B）-C（C）-C（D）的相关峰。

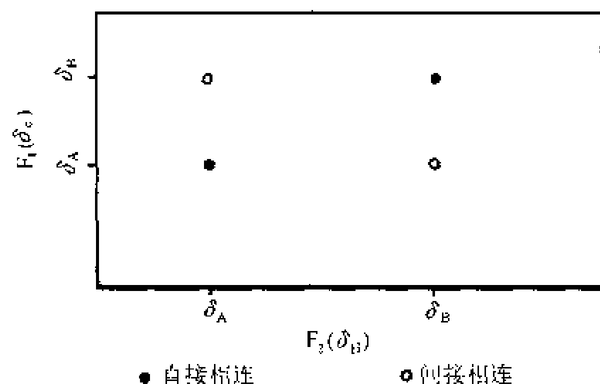
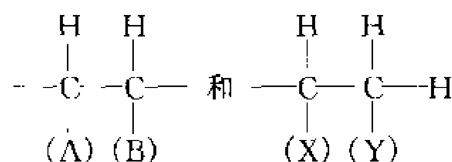


图 9.2 HMQC-TOCSY 反映了碳原子之间的连接关系

综合以上两方面所述，在 HMQC-TOCSY 中，我们可以看到相关峰构成一个个的矩形，示意图 9.2 反映了这样的情况。

重要之处在于，从 HMQC-TOCSY 可以知道碳原子的相互连接关系，这是 COSY 和H, C-COSY 所不及的。设想未知物结构中有两个结构片断：



而且 $\delta_{H(A)}$和 $\delta_{H(X)}$很接近。在 COSY 中，我们无法区分交叉峰是属于 H（A）还是属于 H（X），但是从 HMQC-TOCSY 中，我们可清楚地知道 C（A）与 C（B）相连，C（X）与 C（Y）相连，如示意图 9.3 所示。

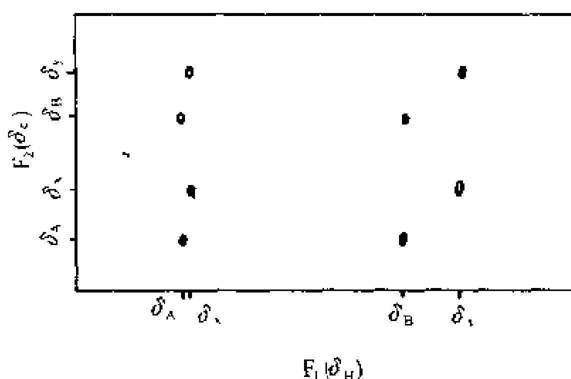


图 9.3 HMQC-TOCSY 准确地找到碳原子的连接关系

从图 9.3 可知，虽然 $\delta_{H(A)}$和 $\delta_{H(X)}$很靠近，但由于 $\delta_{C(A)}$和 $\delta_{C(X)}$有一定距离（碳谱谱宽大，谱峰分辨好，两条谱线较难重合），从 HMQC-TOCSY 中可清楚地找到两个矩形，因而我们可以分别

定出两个结构片段。

综上所述，用 HMQC-TOCSY 可以准确地得到未知物所含的结构片段，至于推导未知物结构的其余过程，读者从 9.3.1 即可了解，这里就不用赘述了。

9.3.3 以 2D INADEQUATE 为核心推导未知物结构

从前面 2D INADEQUATE 的介绍（4.9.1）我们可知这是一条全新的途径，因 2D INADEQUATE 可以确定碳原子的相互连接顺序从而得到未知物结构，而且应该看到，这个方法比前面所述的方法具有更高的可靠性：一方面，碳谱谱线不易重叠；另一方面，它直接找出相互连接的碳原子，较之于前面的方法是一种更“直接”的方法。因此该方法的优点是不言而喻的。甚至在几年以前，有的研究组就采用此法，不惜长期的累加采样，以得到可靠的结构（未知物分子含 40 个碳原子，50mg，采样 12 日）。

该方法的主要缺点就是灵敏度低，因而问津者少。据统计，到 94 年为止，全世界关于天然产物的 2D INADEQUATE 的文献才二十多篇。但是随着核磁共振谱仪及有关技术的进展，采用 2D INADEQUATE 来确定未知物结构会不断增多，并可预见其更光明的未来。

目前采用的手段及相应解决的问题有以下几个方面。

1）提高谱仪频率

提高谱仪频率，以提高检测的信噪比，也就是提高灵敏度。我们知道，信噪比和谱仪频率的 1.5 次方成正比（理论上为平方关系，但实际达不到），因而提高谱仪频率是很有效的。现市售核磁共振谱仪已达 800MHz（^{1}H 频率），正试制 1000MHz 谱仪。谱仪若从 100MHz 改进为 800MHz，后者的信噪比达到前者的 22.6 倍，累加次数（正比于采样时间）则降至前者的 1/512。其同时还有分辨率提高的优点。

2）改进探头（probe），较少样品的用量

首先要进行的是减小样品管的直径，并相应地缩小检测线圈（及去耦线圈）的尺寸，这样可以提高检测的效率。

然后需降低样品管中充样品溶液的高度，这样就可提高样品的使用效率。在用通常的 5mm 样品管进行测试时，在检测线圈范围内进行测定的溶液大约只有 1/3 高度或稍多。因为磁力线和物质的磁化率（magnetic susceptibility）有关。样品溶液的上方为空气，下方为玻璃管底和空气。在上下界面处，因物质改变引起磁力线弯曲，波及样品溶液的上、下部分。因而在样品管中部的 1/3 的高度才是理想的测试区，所得的峰型窄。试若只装 1/3 的高度，而将此部分溶液置于检测线圈的范围，则所得核磁谱峰的底部明显加宽，使分辨率下降。此时，如采用魔角旋转（MAS，magic angle spinning，或 MAR，magic angle rotation），可以克服磁化率改变引起磁力线弯曲的问题。再加上缩小样品管管径，某些公司的微探头（microprobe）已把样品管体积减小到 47μL。所加的全部样品溶液均有效地被检测。

当把检测线圈甚至前置放大器低温冷却时，信噪比进一步提高。

3）采用软件，识别出信号峰

测定 2D INADEQUATE 时，使用的样品量少，噪音（noise）就强，因此信号峰就淹没在噪音中间。但是基于下列几点，软件可把信号与噪音相区别，从而把交叉峰（信

号）选出来：

①交叉峰是成对出现的，位于 F_1 方向的同一水平线上。

②交叉峰成对出现，对称分布于准对角线的两侧。

③每对交叉峰在 F_2 方向分别对应两个碳谱谱峰位置（表示这两个碳原子是相互连接的）。

④在相敏图中，每对交叉峰之一都是一正一负的一对峰。其间距等于这一对碳原子的 $^1J_{CC}$。

根据上述几点，软件把交叉峰从大量的噪音峰中选出来，因而也就提高了灵敏度，降低了检测限，作用显著。

软件可以再进一步工作，把选出的交叉峰进一步地用表格、图象表示。

采用上述三方面措施之后，使 2D INADEQUATE 用于未知物结构鉴定前进了一大步。

2D INADEQUATE 确定了所有碳原子（包括季碳）的连接关系，为完成结构式，下列两点是必须的：

①加入 DEPT 的数据，得到每个碳原子的级数。在每个碳原子上补充相应的氢原子。

②加入未知物中的杂原子，以完成结构式，这点请参阅 9.3.1。

在这里，有必要介绍计算机辅助结构解析（computer-assisted structure elucidation）。由于二维核磁共振谱在解析结构中的重要作用，以及计算机技术的进展，使用计算机来分析有关谱图，推断未知物结构已经实现。从下面的具体分析可明瞭其缘由。

1）以利用 COSY 和 H，C-COSY 为例，综合分析这两种二维核磁共振谱可以得到碳原子的连接顺序，要强调的是：只有一组解。

如用 2D INADEQUATE，也只有一组解。

2）当化合物含季碳原子时，综合利用 COSY 和 H，C-COSY 的方法则受到限制。此时必须用 COLOC、HMBC 这一类二维谱来延续前面推出的结构单元。以前的分析已指出，此时要考虑多种连接方式的可能性，这样的工作由计算机来进行当然有其优势。

3）二维核磁共振谱测试的运作过程和计算机密不可分，因此由计算机来读取有关数据是完全可行的。

4）由计算机表示出结构式，给出命名已能实现。

5）计算机可贮存大量的结构-谱图参数相关的信息。

因此，在有关谱图、数据的基础上，利用计算机推出未知物结构是可行的。中科院上海有机化学研究所和美国 Spectrum Research LLC 公司已经合作推出商品化软件 NMR-SAMS（NMR-Spectral Assignment Made Simple），已用于国内外多个单位，是一个成功的例证。

9.4 推导结构或谱图指认例

前面三节，我们讨论了推导未知物结构的具体步骤，所用的谱图是有差别的。在这一节我们介绍一些例子，供读者参考。未知物结构不复杂时，就不需要二维核磁共振谱，这里也选了这样的例子。谱图的指认用于确证结构，虽然和推结构有差别，但所用

技巧是类似的，因而在此一并讨论。

作为推导未知物结构的方法，读者应把前三节作为基准，本节仅是前面内容的一些说明，何况所选例子还是不够全面的。

例一：未知物核磁共振碳谱数据如表9.2所示，其质谱、核磁共振氢谱、红外光谱则分别如图9.4到图9.6所示。推导未知物结构。

表9.2 未知物碳谱数据

序　号	δ_C（ppm）	碳原子个数	序　号	δ_C（ppm）	碳原子个数
1	171.45	1	8	27.22	1
2	46.98	1	9	26.35	1
3	45.68	1	10	25.05	1
4	35.02	1	11	21.76	1
5	29.99	2	12	20.72	1
6	27.74	4	13	11.96	1
7	27.48	2			

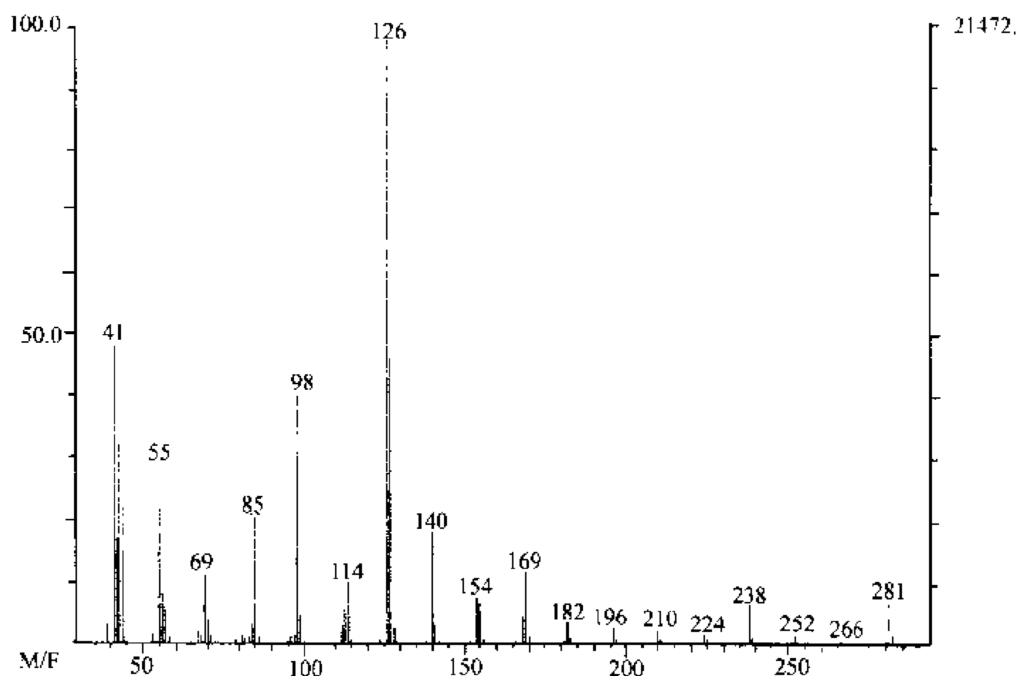


图9.4 未知物质谱



图 9.5　未知物核磁共振氢谱图

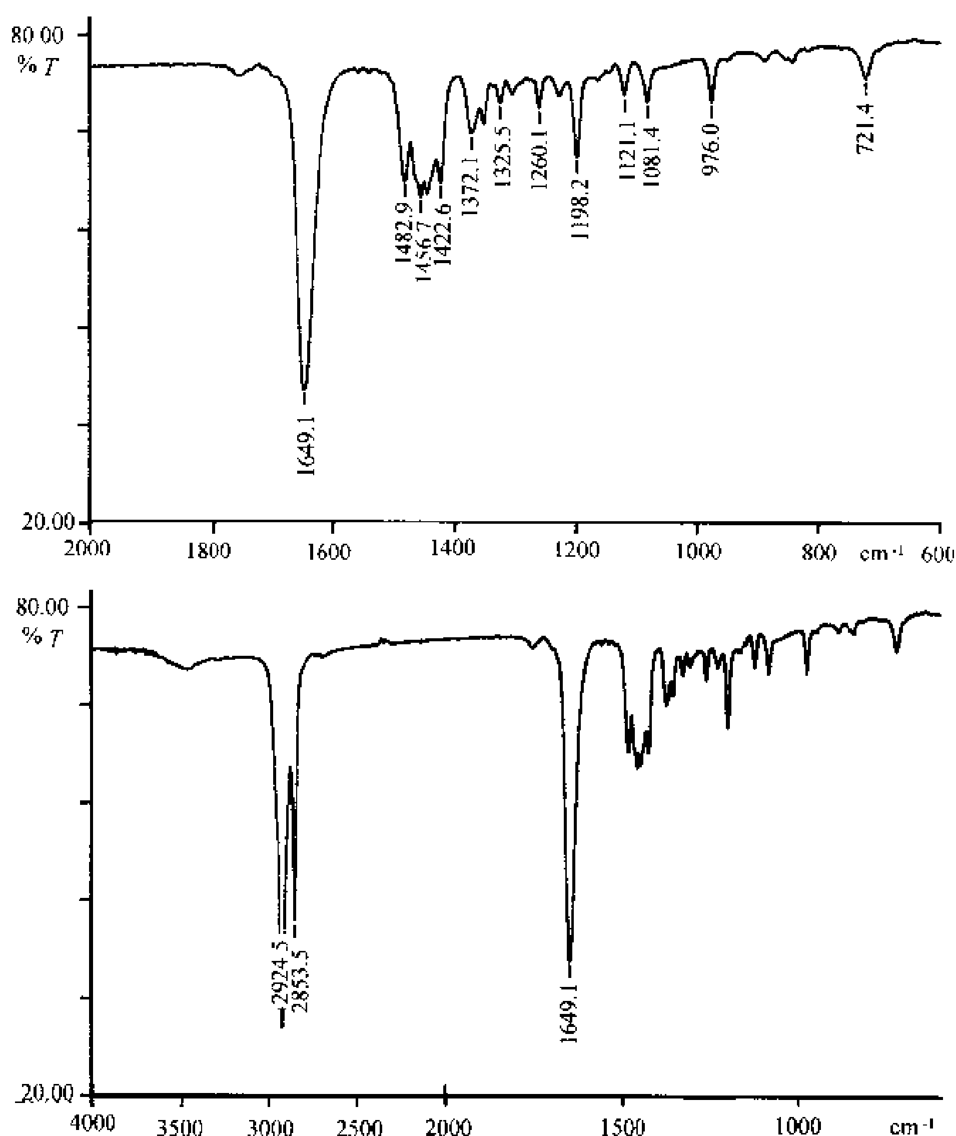


图 9.6　未知物红外光谱

解：我们首先确定未知物的元素组成式。

从碳谱数据我们知道未知物含 18 个碳原子。

未知物氢谱中，0.8199ppm 处的三重峰可考虑是与 CH_2 相连的端甲基，以此作为氢谱积分曲线定标的基准，得出未知物共含 35 个氢原子。

未知物质谱中，m/z 281 符合分子离子峰的条件，可初步判断为分子离子峰，因而未知物含奇数个氮原子。

从未知物碳谱 $\delta = 171.45$ppm 及红外光谱中 1649.1cm^{-1}的吸收，可知未知物含羰基，即未知物含氧。

综合以上所述，未知物元素组成式为 $C_{18}H_{35}ON$，分子量为 281，与各种谱图均很

好吻合。

下面我们分析未知物所含官能团。

不难看出未知物含 $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\langle$ 基团，其理由如下：

①碳谱 171.45ppm 的峰反映羰基应与杂原子相连（参阅 3.2.6），而未知物中，除氧之外，杂原子仅余氮，因此未知物含 $\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\langle$。

②红外光谱中，1649.1cm^{-1}的强吸收只能是 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\langle$，羰基若不连氮，其吸收位置应在 1680cm^{-1}之上。目前数值与叔酰胺相符。

从未知物的几种谱图及数据，可看到未知物含正构长链烷基：

①在^{13}C NMR 数据中，27ppm 附近的多个碳原子，以及 26，25，21，20，11ppm 的峰，说明未知物含正构长链烷基。

②氢谱中 1.195ppm 的高峰（18 个氢）及 0.819ppm 的三重峰，说明未知物含正构长链烷基。由于该氢谱是在 500MHz 谱仪上作的，因此端甲基未见因虚假耦合而产生的畸变峰形。

③红外光谱中，2924.5 和 2853.5cm^{-1}的吸收极强，以致未见～2960，2870cm^{-1}的甲基吸收；721.4cm^{-1}的吸收亦说明含 CH_2 长链。

④质谱中可见间隔 14u 的峰簇，从 m/z 238 到 98。

下面我们可分析各种谱图及数据，得出未知物含一个环，且为内酰胺的结论。

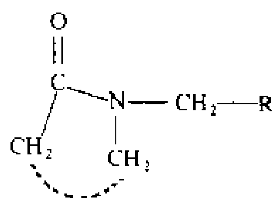
①未知物含羰基，但所有谱图均说明不含烯基，而由分子式计算其不饱和度为 2，因此必含一个环。

②由^{13}C NMR，46.98 和 45.68ppm 的两个峰说明这两个碳原子应与氮原子相连，而且它们的化学环境略有不同。氢谱中 3.26ppm 处的四个氢原子与碳谱的结论相呼应，但因氢谱谱宽窄，碳谱中的明显差别在氢谱中基本上未分开。

③^{13}C NMR 中 35.02ppm 的峰和氢谱中 2.42ppm 的峰说明一个 $-CH_2-$ 与羰基相连。

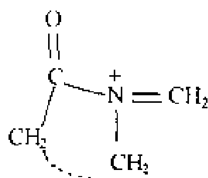
④红外光谱中，从 1422.6 到 1482.9cm^{-1} 共有四个吸收，这说明未知物中 $-CH_2-$ 的环境有几种（与碳原子相连的 CH_2，与杂原子或电负性基团相连的 CH_2）。

由上述几点可知，未知物含一个内酰胺基团，再加上前面分析的未知物含一个正构长链烷基，因此该化合物结构应为：

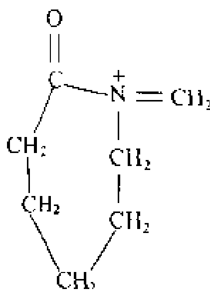


至此，剩下的任务就是确定烷基链的长度了。质谱的基峰为 m/z 126，其强度远

远超过其它峰，结合上面所得的结论，基峰应对应下列结构：

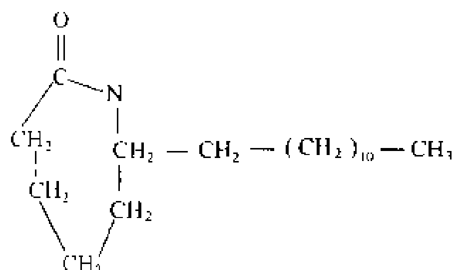


因而定出：



于是氮上取代的烷基为正构-$C_{12}H_{23}$。

因此未知物结构为：



由于绝大部分谱图的信息我们都分析、利用了，因而指认从简。

例二：未知物的碳谱、氢谱、质谱、红外光谱分别如图 9.7 到图 9.10 所示，试推测其结构。

解：从其碳谱我们知道未知物含 29 个碳原子（需注意 18、26、28ppm 处各自均为两条谱线，相距很近）。

在未知物的氢谱中，各峰组易于识别所对应氢的个数，进一步可计算出未知物总共含 39 个氢原子。

在未知物质谱中，m/z 461.3 符合分子离子峰的条件，可暂定为分子离子峰，由此知该化合物含奇数个氮。

在未知物的红外光谱中可见 $1674cm^{-1}$有两个强吸收，这很可能是两个酰胺的羰基。$3477cm^{-1}$的吸收说明未知物含＞NH 基团。

综合以上所述，可推出未知物分子式为 $C_{29}H_{39}O_2N_3$。由此计算出其不饱和度为 12，这个数字是相当高的，给推导结构带来相当大的困难。

检索天然产物数据库，分子式为 $C_{29}H_{39}O_2N_3$ 者，迄今只有一种化合物，其结构式如下页所示。

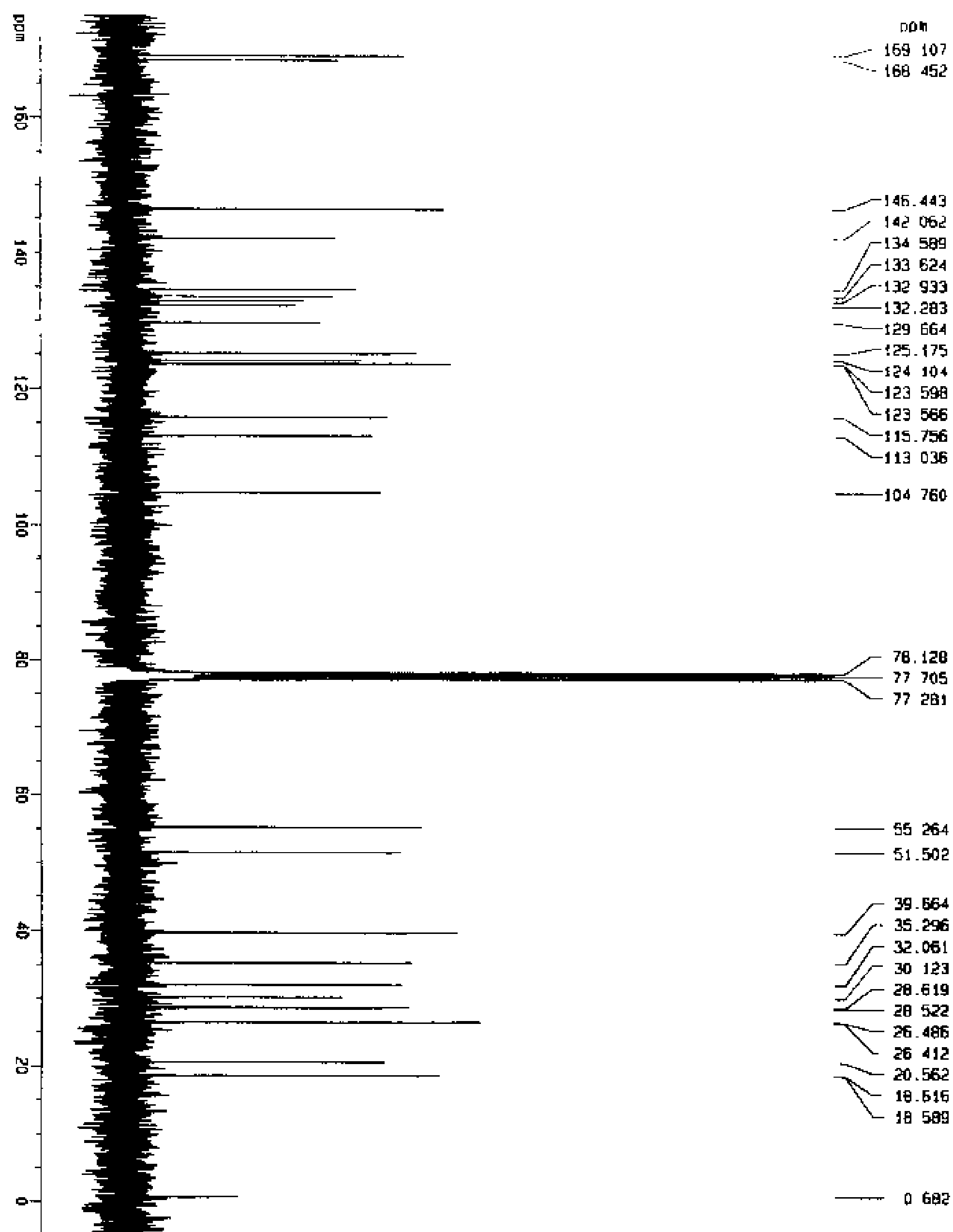


图 9.7　未知物核磁共振碳谱

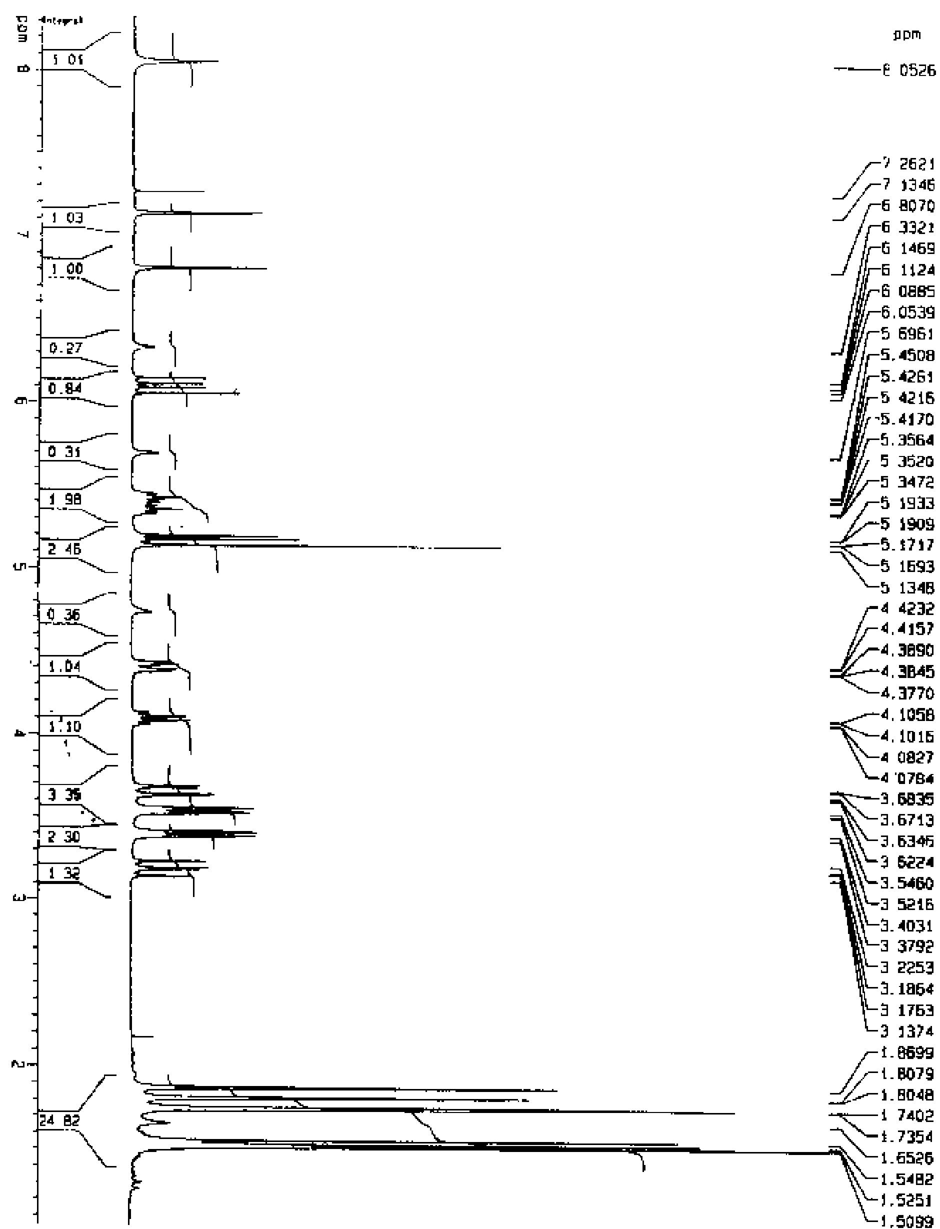


图 9.8　未知物核磁共振氢谱

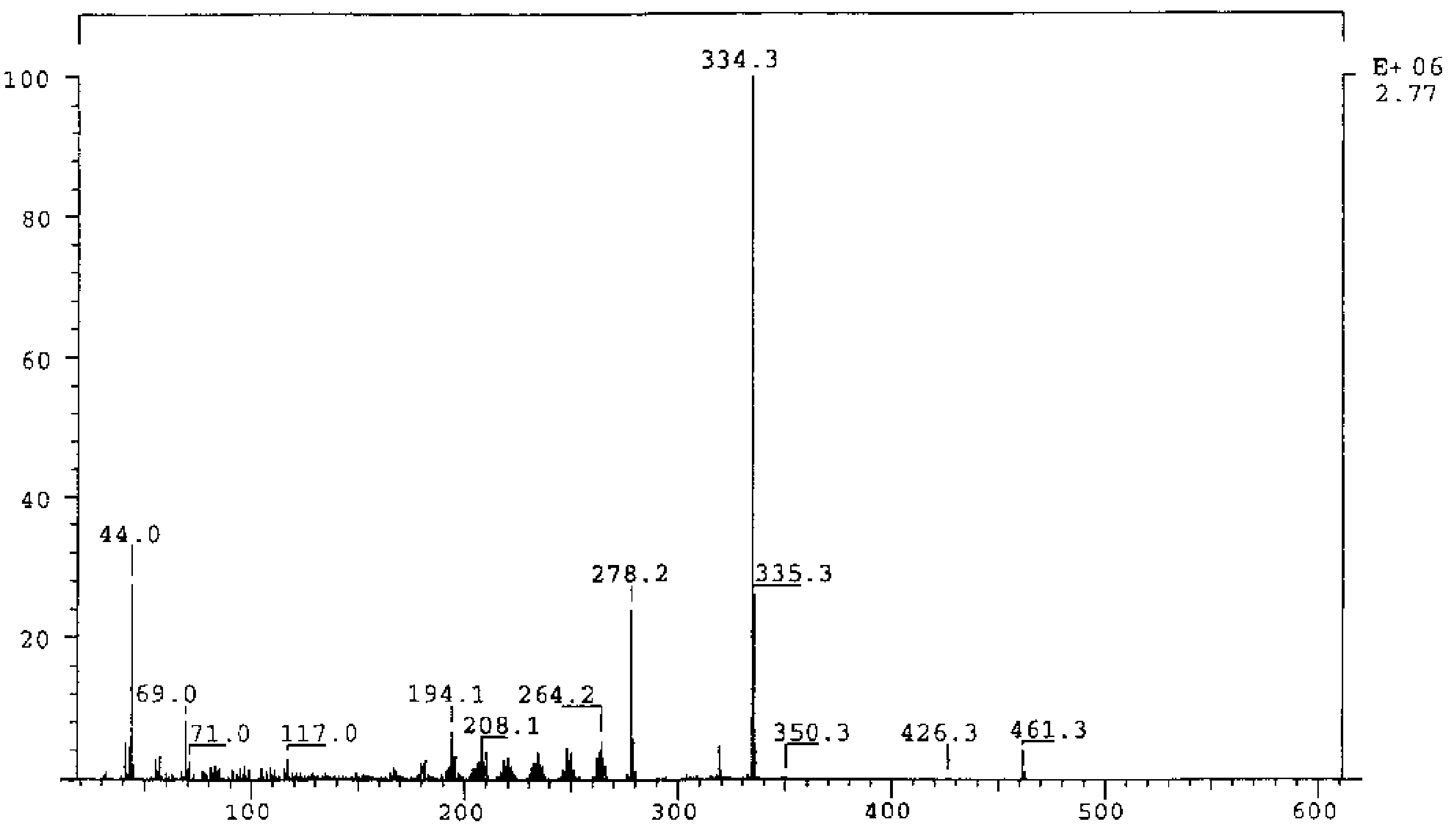

334.3
E+ 06
2.77
100
80
60
40
20
44.0
69.0
71.0
117.0
194.1
208.1
264.2
278.2
335.3
350.3
426.3
461.3
100
200
300
400
500
600

图 9.9　未知物质谱(EI)

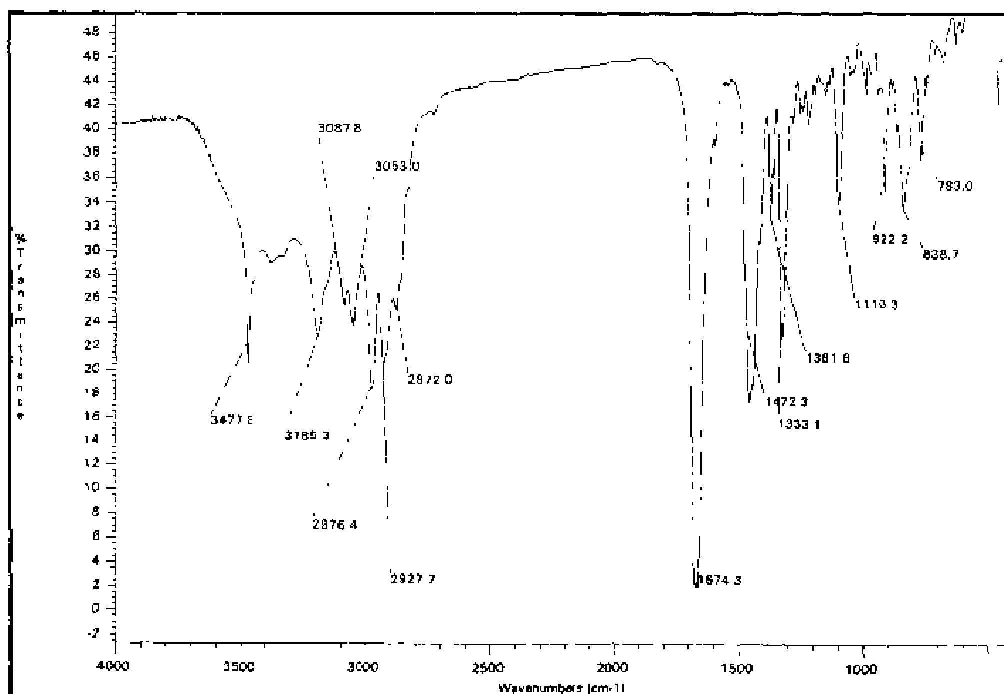
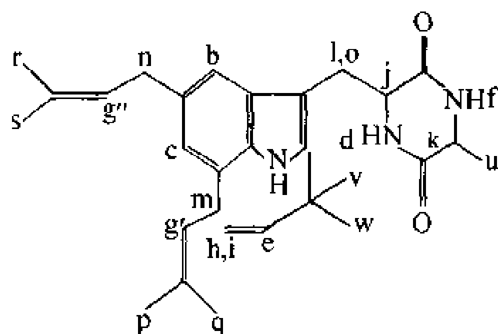


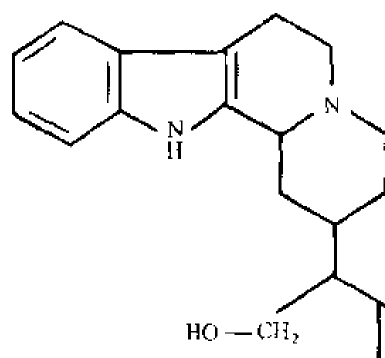
图 9.10 未知物红外光谱

再作未知物 COSY，如图 9.11 所示。

今把未知物氢谱峰组从低场往高场分别用小写英文字母从 a 到 w 进行标注。通过此 COSY 可知，未知物正是所检索的结构。现列出该结构式并标注其指认结果：



例三：有一化合物，其结构已确定为



(C9－1)

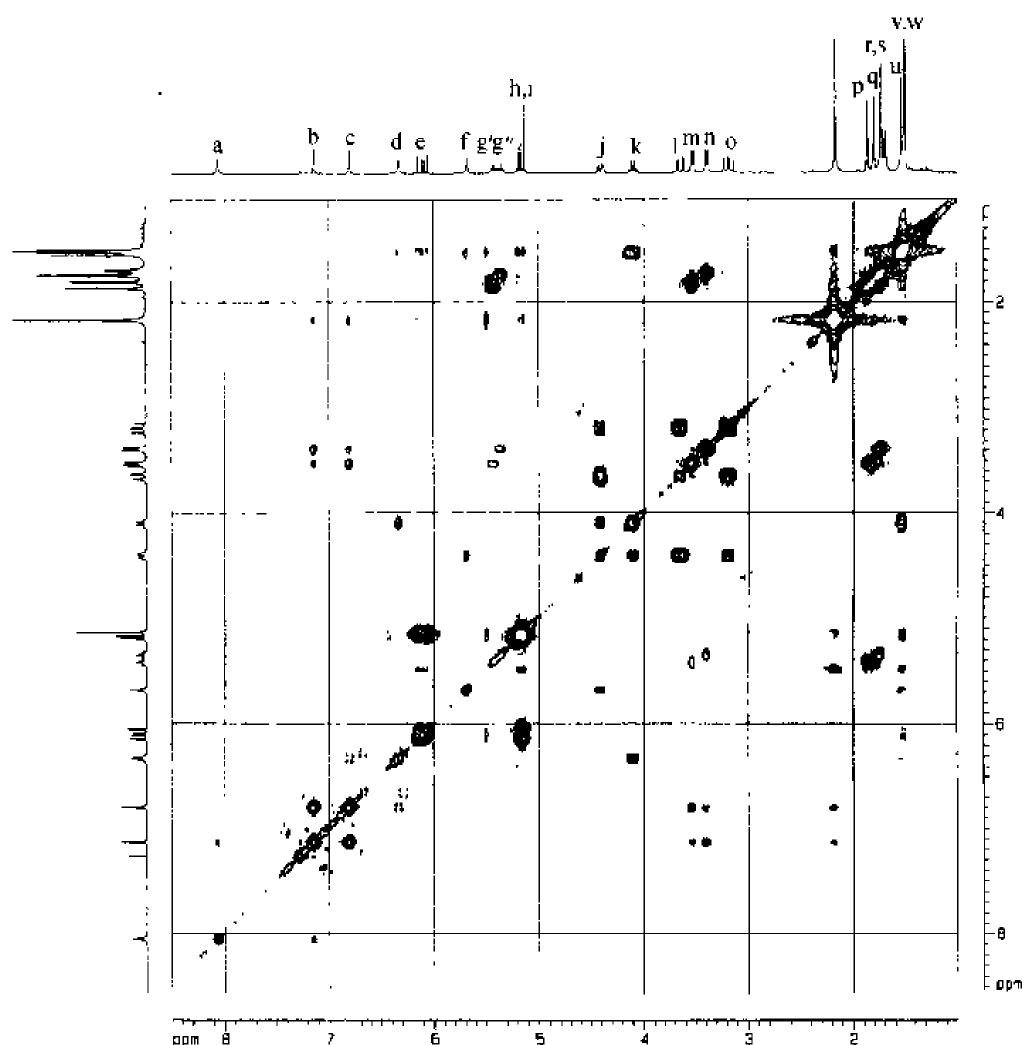


图 9.11 未知物 COSY

经放置，自然氧化而得另一化合物，分子量增加了 28u。试从氧化产物的氢谱及有关数据推出其结构。(图 9.12—图 9.13)。

苯环是比较稳定的，在放置中不会在苯环处发生氧化，因此图 9.12 及图 9.13 中未对苯环氢的谱峰进行编号（由于氘代苯中的氢及化学处理带进的溶剂，$\delta\approx7.3$ppm 处的峰较高)，最低场的谱峰也未编号，其它峰组都用阿拉伯数字作了标注。当溶剂采用 $CDCl_3$ 时，⑥和⑥‴重叠；⑥′和⑥″重叠；⑤和④重叠；滴加氘代苯之后，这三组重叠的峰组才得到了很好的分离，如图 9.12 所示。这说明了滴加氘代苯的作用。

有标号的峰组的有关参数如表 9.3 所示：

表 9.3 氧化产物部分氢谱峰组的数据

编　　号	氢 数 目	δ (ppm)
①	1	~6.1
①′	2	~5.75
⑦	1	~4.65

续表 9.3

编号	氢数目	δ (ppm)
⑥	1	~4.4
⑥′	1	~4.25
⑥″	1	~4.15
⑥‴	2	~4.10
⑤	2	~3.45
④	1	~3.35
③	1	~2.80
②	2	~2.55

这是早期工作的一个例子，因此主要采用的自旋去耦的方法。

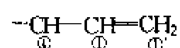
对上述峰组进行去耦照射，其结果如表 9.4 所示。

表 9.4 自旋去耦结果

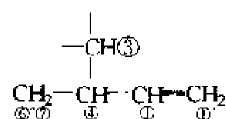
照射的峰组	改变峰形的峰组
①	①′ ④
②	③ ⑥ ⑥′
③	② ④
④	③ ① ⑥″ ⑦
⑤	⑥‴
⑥	② ⑥
⑦	⑥″ ④

为简化叙述，阿拉伯数字编号既代表峰组，也代表峰组所对应的氢原子。

推结构从①、①′开始。从化学位移及氢原子数目可知它们为 —CH═CH₂ 。从照射①影响①′和④，可知有下列结构单元：



照射④，除影响①之外尚影响③、⑥″、⑦三个氢原子，这三个氢原子中必然有两个氢原子在同一碳原子上（因与④氢相连的碳原子只剩下两个化合价了）。从其余去耦实验知③和⑥″、⑦均无耦合关系。反之，⑥″和⑦有耦合关系，因而⑥″和⑦应连在同一碳原子上，所以，结构单元延伸到：



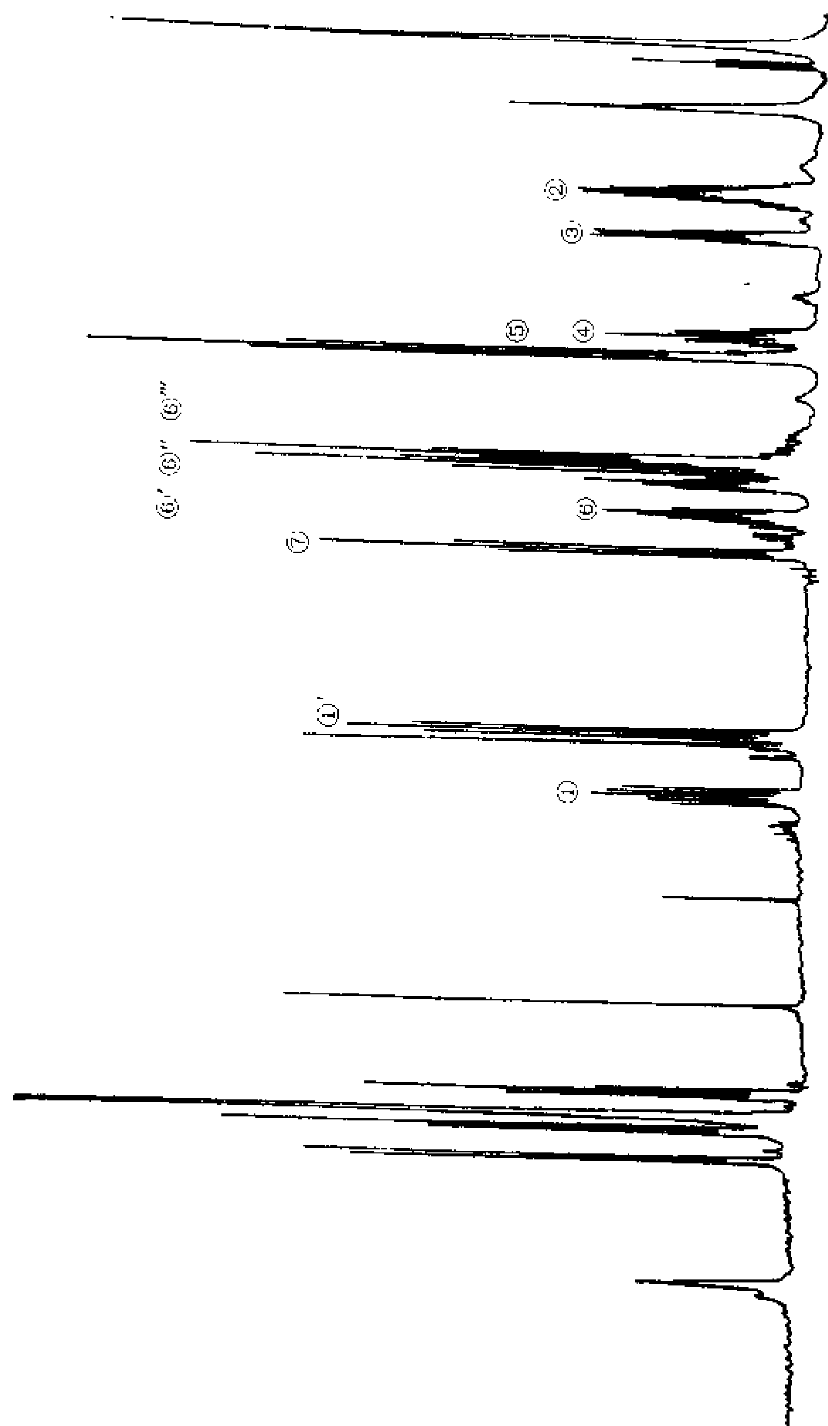


图 9.12 氧化产物气谱

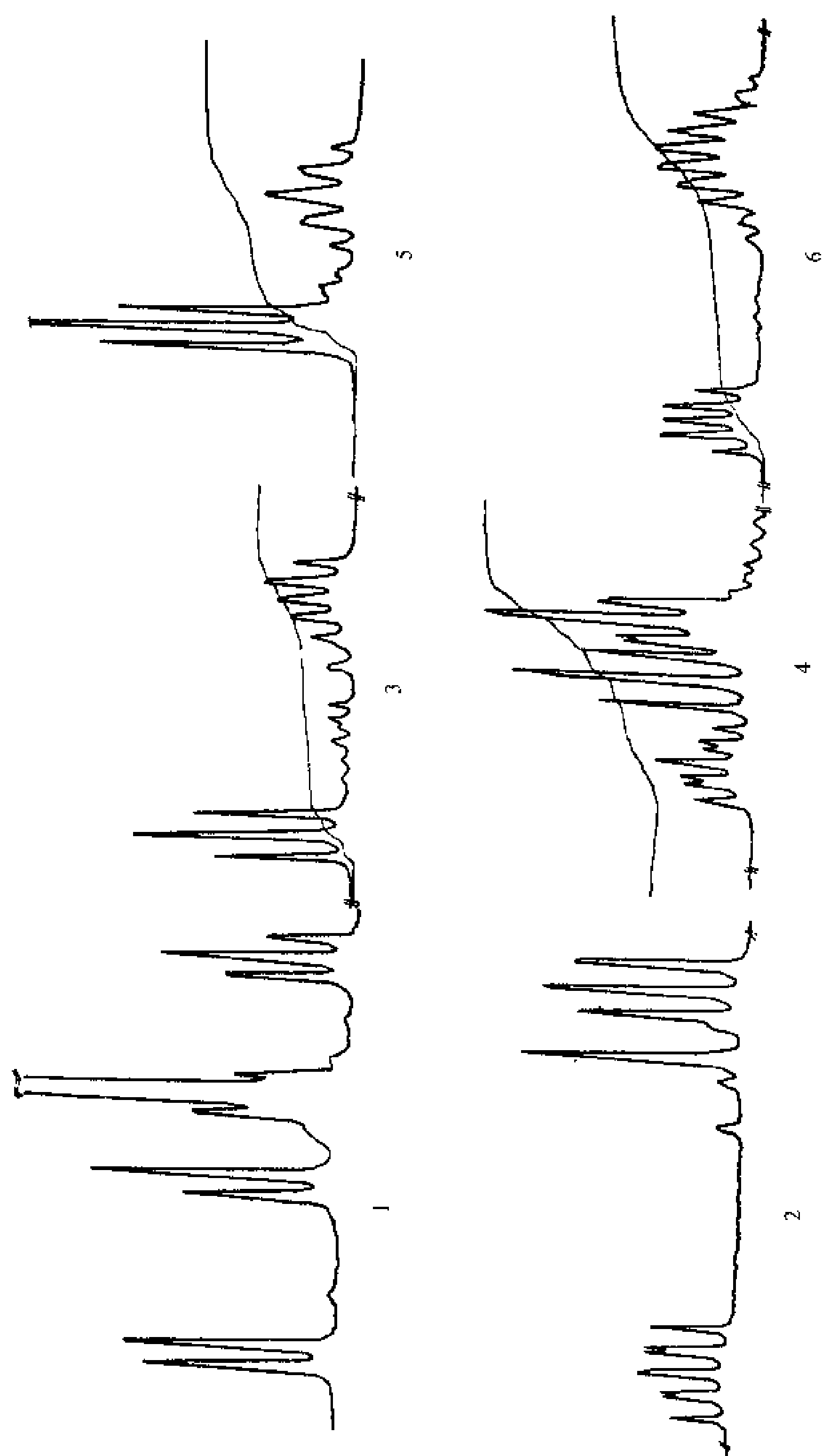
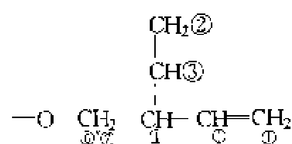


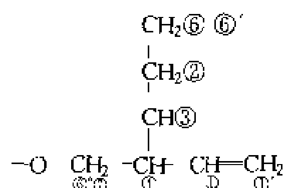
图 9.13 图 9.12 部分峰组的放大图

(从 1 到 6 为低场往高场的顺序)

⑥″和⑦找不到除④以外的^3J耦合关系，其δ值又都大于4ppm，所以该CH_2应和氧原子相连。另一侧，③和④、②有耦合关系，因此结构单元进一步延伸：



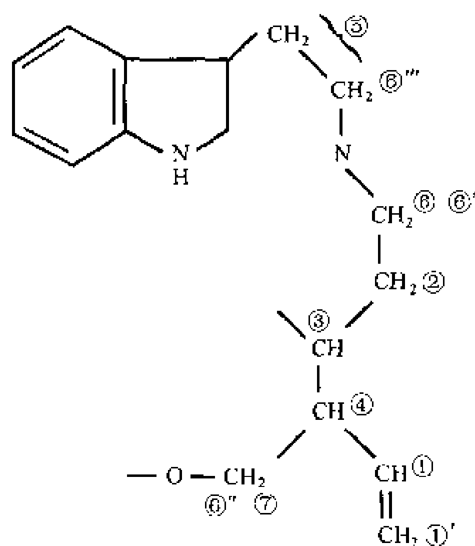
②除和③耦合之外，还和⑥、⑥′耦合，而⑥和⑥′又有耦合关系，因此结构单元延伸：



⑥和⑥′的δ值较大，应考虑它们连杂原子。

去耦实验只剩下⑤CH_2和⑥‴CH_2的耦合关系：$-\overset{⑤}{C}H_2-\overset{⑥‴}{C}H_2$，从其$\delta$值知它们应与杂原子或双键相连。

根据上面的结构单元，再对比原来的结构，该氧化产物应有下列结构：



分析上述结构的氢谱应注意如下几点：

1）NH的峰在8.9ppm处；

2）②的峰形是复杂的；

3）⑥和⑥′不是化学等价的；

4）⑥″和⑦不是化学等价的。

对碳谱全去耦，偏共振去耦及 APT 的结果整理得表 9.5。

表 9.5 全去耦、偏共振去耦及 APT 结果

编号	δ (ppm)	碳原子类型	
1	178.1	>C—O	
2	161.8	>C=O	
3	137.7	C	芳香环或双键碳原子
4	135.0	CH	
5	127.1	C	
6	125.3	C	
7	124.8	CH	
8.9	120.2	CH、CH	
10	119.3	CH_2	
11	118.4	C	
12	112.6	CH	
13	70.2	CH_2	脂肪系碳原子
14	48.2	CH_2	
15	46.7	CH	
16	44.0	CH_2	
17	42.9	CH	
18	26.9	CH_2	
19	20.9	CH_2	

在一些情况下，偏共振去耦的谱图远不如 APT 的结果清楚，典型图例如图 9.14 所示。

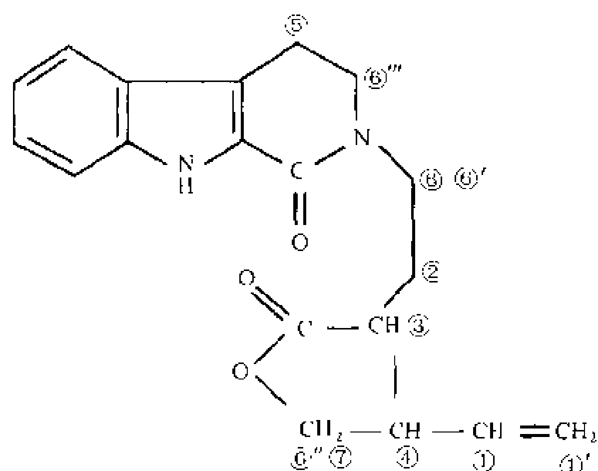
表 9.6 原化合物和氧化产物的比较

	原化合物	氧化产物
>C=O	0	2
烯碳	2	2
芳香 C	4	4
芳香 CH	4	4
脂肪 CH	3	2
脂肪 CH_2	6	5

将表 9.5 的数据整理、并和原化合物对比，得表 9.6。

由表 9.6 可知，原化合物中一个脂肪系 CH 和一个脂肪系 CH_2 氧化成了羰基。两个羰基的 δ 值均不是太大，说明它们都相邻杂原子，也排除了二者相连的可能性（空间阻碍使 δ 加大）。

综合上述结果可估计该氧化产物结构为：



其红外谱图的两个羰基吸收：1660、1780cm^{-1}亦符合该结果，此二吸收分别对应环酰胺和内酯的羰基吸收。

这个例子充分说明了利用核磁的几种手段（尚未包括较新的方法）来鉴定结构的有效性。

对图 9.13 作进一步的分析是有益的，下面举三个例子。

1）⑥、⑥′与 $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-N\Big\langle$ 相连，碳-氮单键有双键性质，因此⑥、⑥′化学不等价，构成 AB 体系，各自再受到②的两个氢裂分，⑥或⑥′的每个氢受到三个氢的耦合（有三个耦合常数），因此每个氢都可见到八重峰。虽然有的峰相互重叠，但从峰高及峰形可以辨认出来。

2）②的两个氢因与不对称碳原子相邻，因此这两个氢化学环境是不同的，即它们是化学不等价的。它们再受到⑥、⑥′的耦合裂分，从图可见到②共有 16 重峰。

3）⑥‴和⑦处于环上，又邻接不对称碳原子，因此二者明显地是化学不等价的。

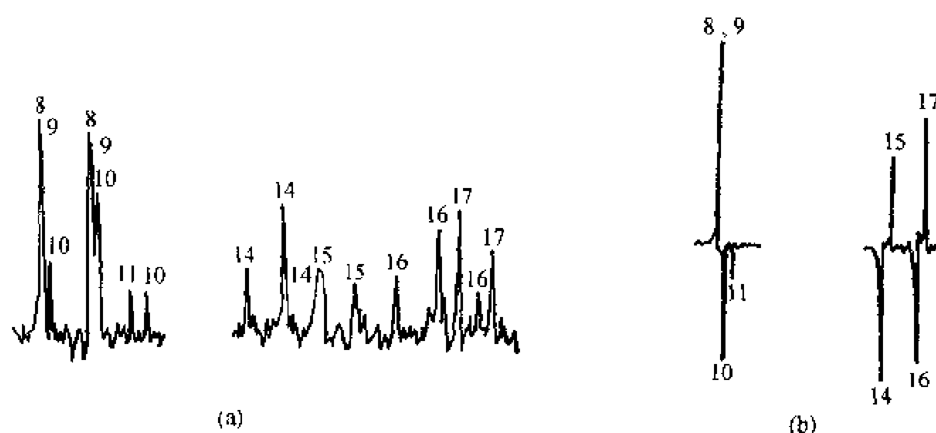


图 9.14 偏共振去耦和 APT 部分结果比较

（a）部分偏共振去耦放大图；（b）部分 APT 结果。

例四：未知物的核磁共振氢谱如图 9.15 所示。碳谱数据如下表 9.7 所示。其高分辨质谱得出分子式为 $C_{20}H_{22}O_6$，试推出其结构。

表 9.7　未知物碳谱数据

δ（ppm）	54.1	55.9	71.7	85.9	108.6	114.3	119.0	132.9	145.2	146.7
谱线多重性	d	q	t	d	d	d	d	s	s	s

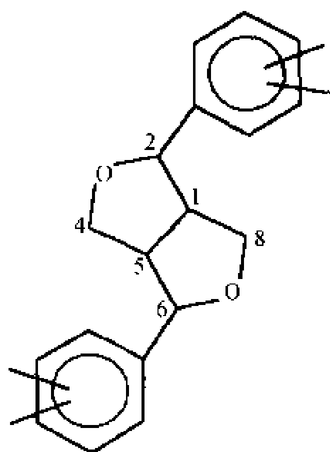
解：由分子式计算出该未知物不饱和度为 10，此数值相当大。

在碳谱中，仅有 10 条谱线，对比分子式可知该化合物具有完全对称的结构，故每条谱线均对应两个碳原子。由谱线多重性可计算出在碳原子上共连有 20 个氢原子，再对比分子式知该未知物含两个 —OH 。

由碳谱苯环区分析，该未知物很可能为三取代苯环（3 个 s，3 个 d）。δ = 55.9ppm 处应对应一个甲氧基（多重性 q 及 δ 值）。

未知物含 6 个氧原子，现已知有两个羟基及两个甲氧基，因而共剩下两个氧原子。

剩下的三种（六个）（饱和）碳原子和两个氧原子要组成两个对称的环是罕见的，这只能是天然产物的木质素（lingnan）骨架：



这样的骨架和碳谱脂肪区谱线的 δ 值以及谱线多重性相符。C-1/C-5：54.1ppm，d；C-4/C-8：71.7ppm，t；C-2/C-6：85.9ppm，d。

根据前面的分析，苯环上的取代基应为一个 —OH ，一个 $—OCH_3$ 。从苯环上被取代碳原子两个最大的 δ 值：145.2 和 146.7ppm 知这两个取代基应为邻位（这样才能相互有较强的高场位移）。再由于苯环上第三个被取代的碳原子 δ 值不是太低，因而不能和这两个取代基邻位。综合上述分析，未知物结构应为下列两个之一。

下面我们分析该未知物的氢谱，扣除 $CDCl_3$ 的溶剂峰、杂质峰，结合放大图，该未知物氢谱可总结如表 9.8。

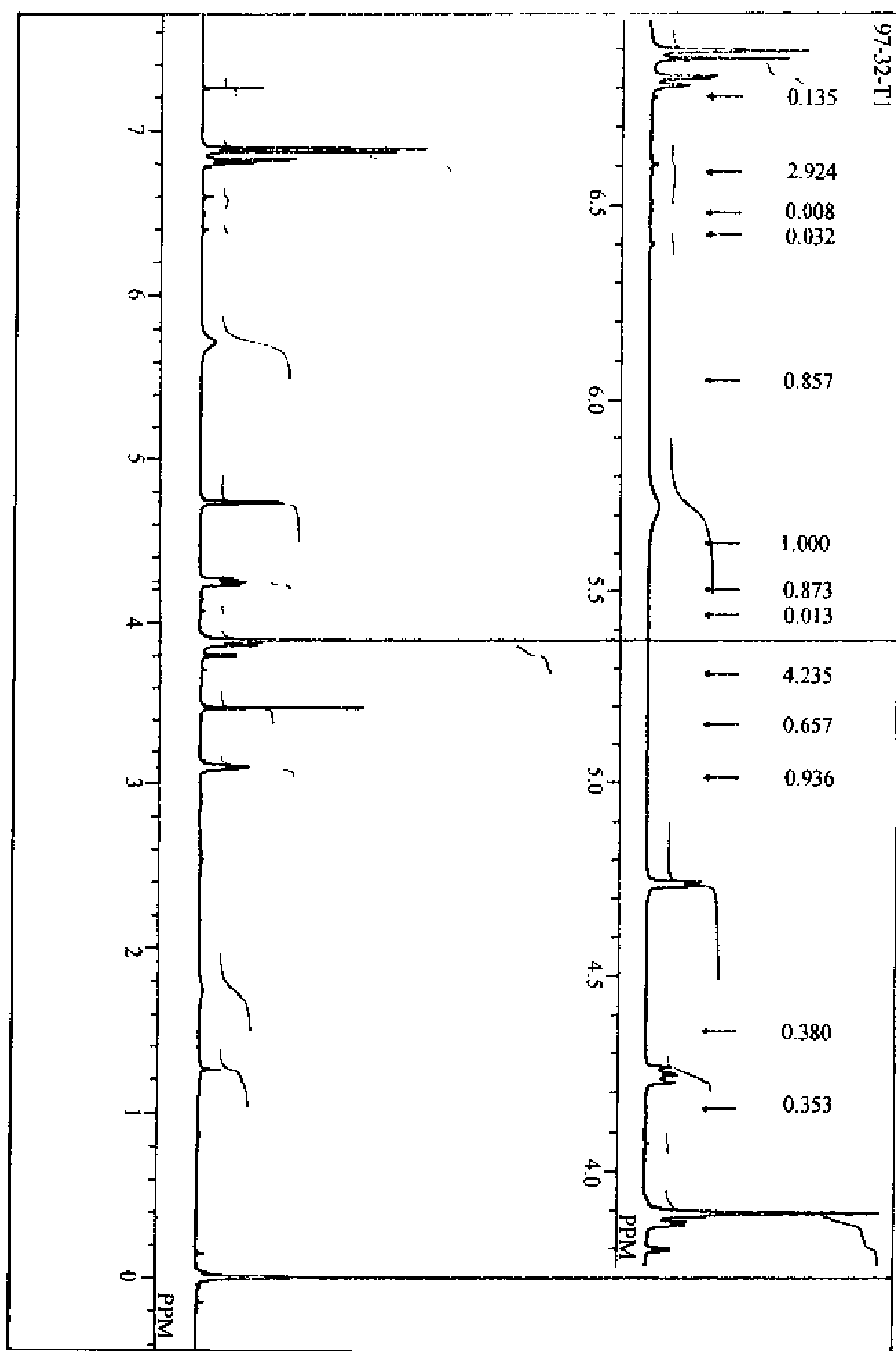

97-32-T1
0.135
2.924
0.008
0.032
0.857
1.000
0.873
0.013
4.235
0.657
0.936
0.380
0.353
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
PPM
7
6
5
4
3
2
1
0
PPM

图 9.15　未知物氢谱

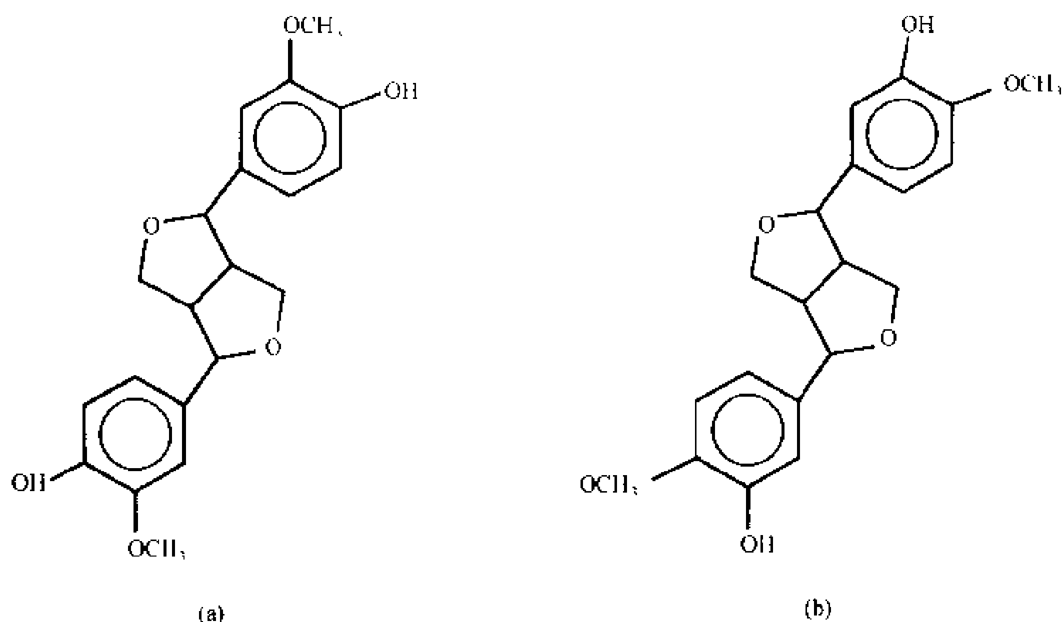


表 9.8 未知物氢谱数据

δ (ppm)	6.90	6.88	6.83	5.72	4.74	4.24	3.89	3.87	3.10
峰形	d	d	d×d	钝	d	d×d	s	m**	m
J (Hz)	2.0	7.8	7.9, 2.0		4.4	9.3, 6.8			
氢原子数*	1	1	1	1	1	1	3	1	1

* 实际氢原子数应乘以 2；

* * 部分峰被甲氧基的峰所掩盖。

氢谱的数据与上面推测的结构相符。苯环区的峰的裂分，清晰地显示苯环的 1，2，4-（或 1，3，4-）取代。甲氧基的尖锐单峰及 —OH 的钝峰的 δ 值均合理。脂环上的几个氢中，H-1/H-5 的 δ 值应最小（3.10ppm）；H-2/H-6 的 δ 值应相对最大（4.7ppm）。由于环上 CH_2 两个氢非化学等价（分子对称面不平分 H—C—H 的键角），因面两个 H-4（及两个 H-8）在两处出峰。

余下的问题是要推测 —OH 和 —OCH_3 的取代位置。由于无^3J 耦合的孤立氢δ值最大，结构式（a）应合理些，因 —OCH_3 对于邻位氢的高场位移比 —OH 弱。如要完全确定这两个取代基的位置，应补充数据（如 COLOC）。

例五：未知物的核磁共振氢谱、碳谱、DEPT、COSY、H,C-COSY 分别如图 9.16 到 9.20 所示，由质谱知其分子量为 372u。试推其结构。

解：看谱时有两处需注意。1）碳谱中共有 14 条谱线，其中 105.45 和 105.36ppm 两条线几乎完全重合。2）氢谱中约 4.8ppm 处为水峰，但其中有样品的氢的峰，因为在 COSY 上显示了该峰与 3.47ppm 的峰的相关。

我们先分析该未知物有哪些结构单元。

氢谱清楚地显示 3.86ppm 处的尖锐单峰，积分曲线表明有 6 个氢原子，这些说明

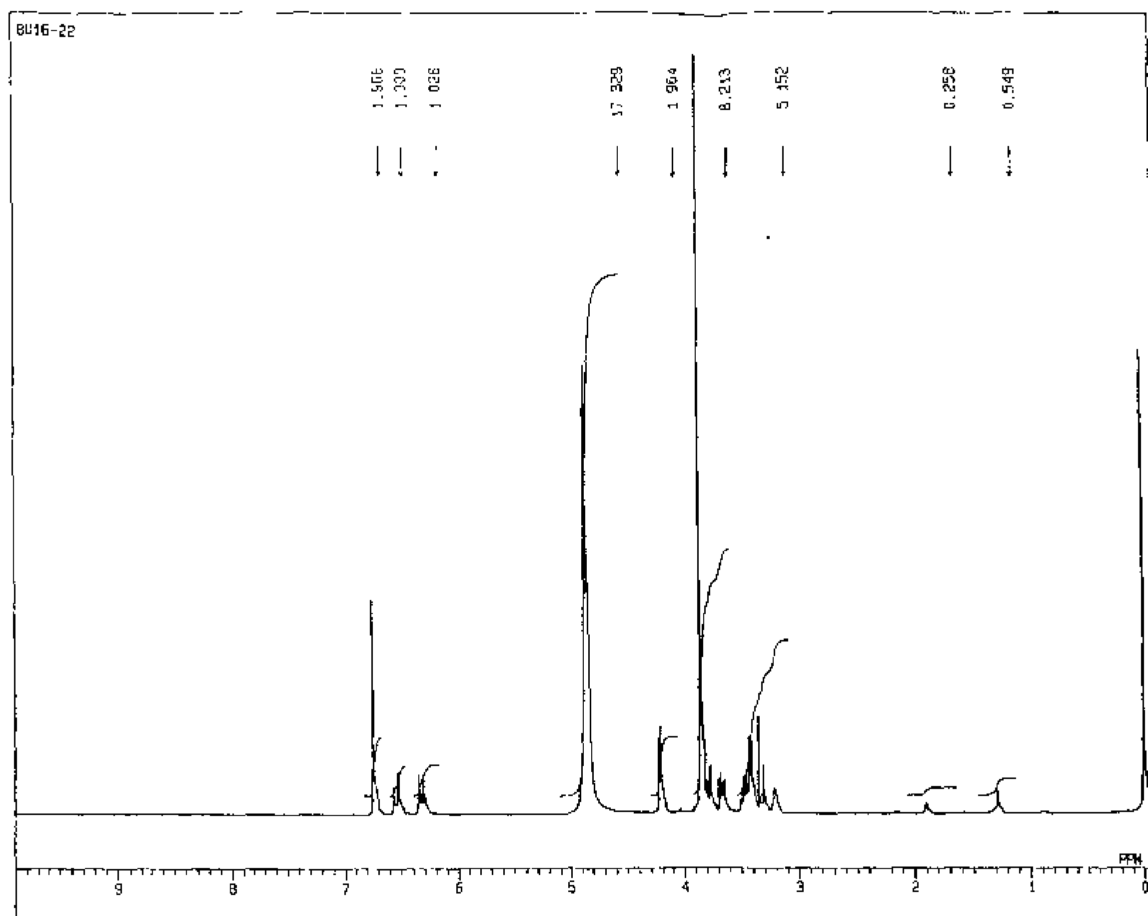
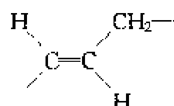


图 9.16 未知物氢谱

未知物应有两个化学位移值相等的甲氧基。

从氢谱中 6.25—6.60ppm 的峰组的峰形并结合 COSY 说明分子中有下列结构单元：

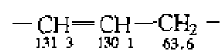
6.5 (d, $J=16$Hz) 4.2 (d, $J=5$Hz)



6.3 (d×t, $J=16$Hz, 5Hz)

由于跨越双键的 ^4J 相对较大，因而在 COSY 上 CH_2 与其顺式氢仍有相关峰。但终因 $^4J < ^3J$，相关峰的强度较 ^3J 的为低。

用H, C-COSY，我们可以把碳原子和与其相连的氢原子的谱峰关联起来。上述结构单元可指认如下：



另可见到未知物含两个甲氧基，其碳谱信号在 57.1ppm。

从碳谱 70ppm 以上有好几个 CH 的峰及氢谱 3.2ppm 以上有一系列多重峰，可以怀疑有单糖的结构单元。通过对 COSY 的分析，这种想法得到初步肯定。我们可以找到

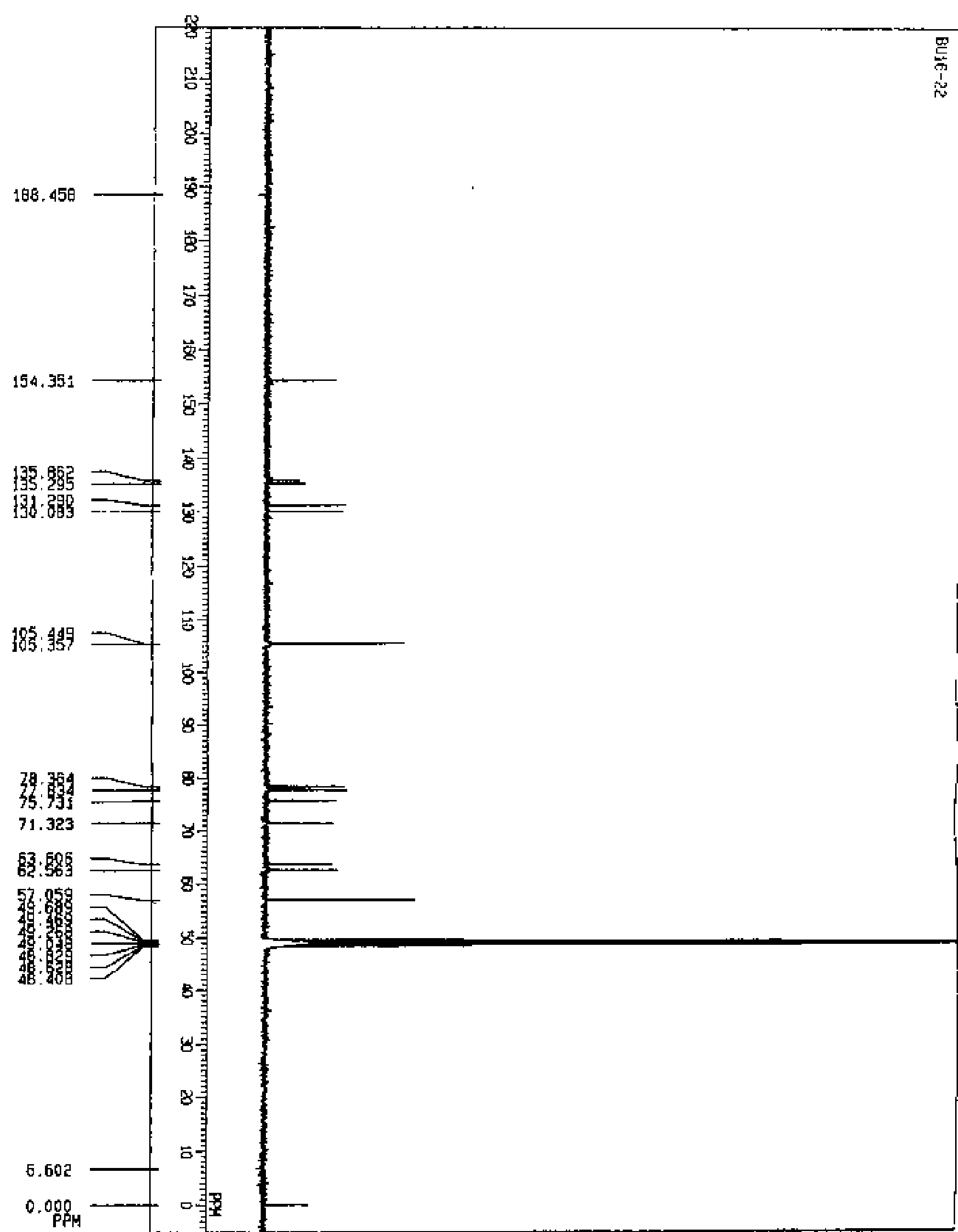

188.458
154.351
135.862
135.295
131.290
130.083
105.449
105.357
78.364
77.834
75.731
71.323
63.606
62.563
57.059
5.602
0.000
PPM
220
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
PPM
BU16-22

图 9.17　未知物碳谱

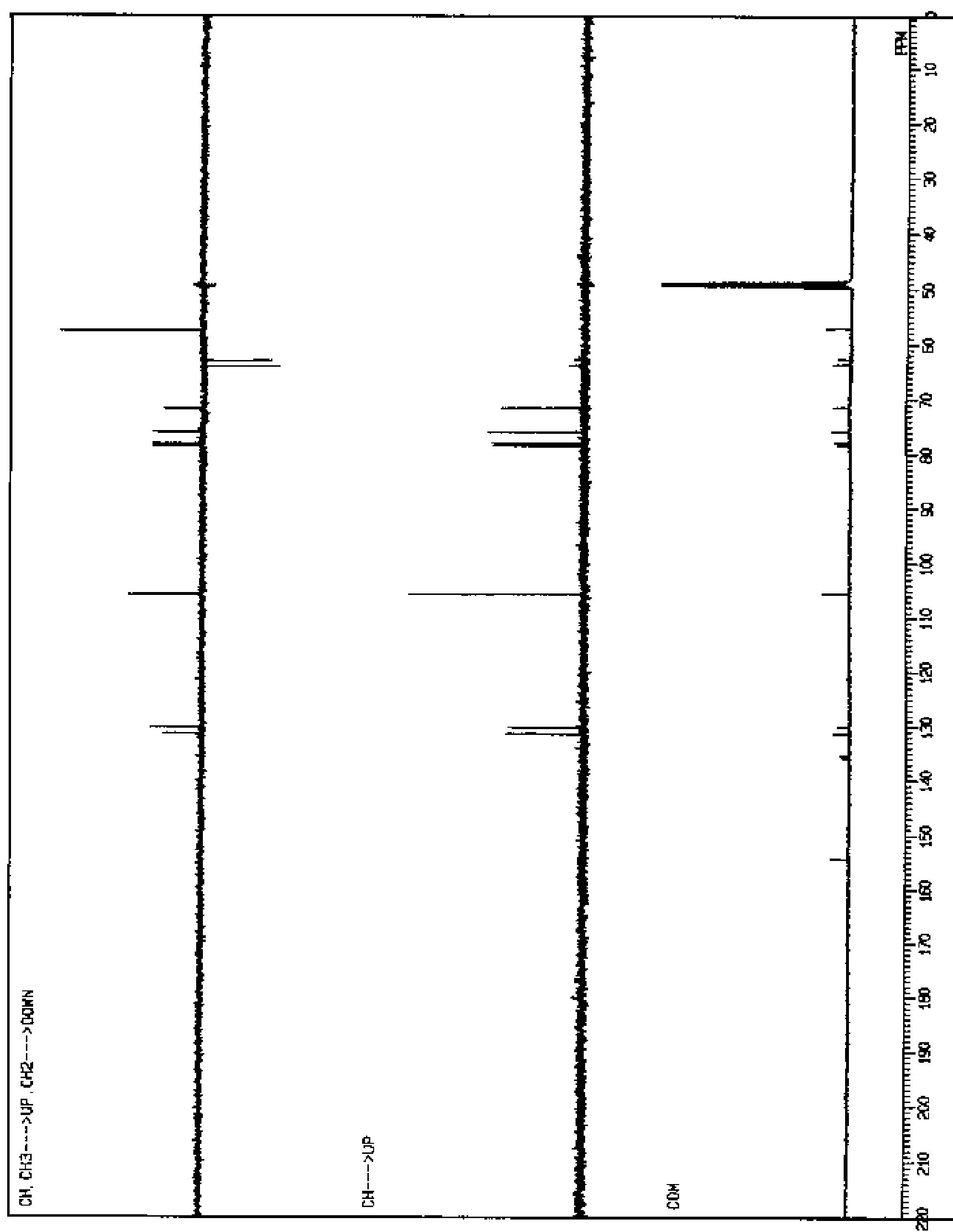


图 9.18 未知物 DEPT

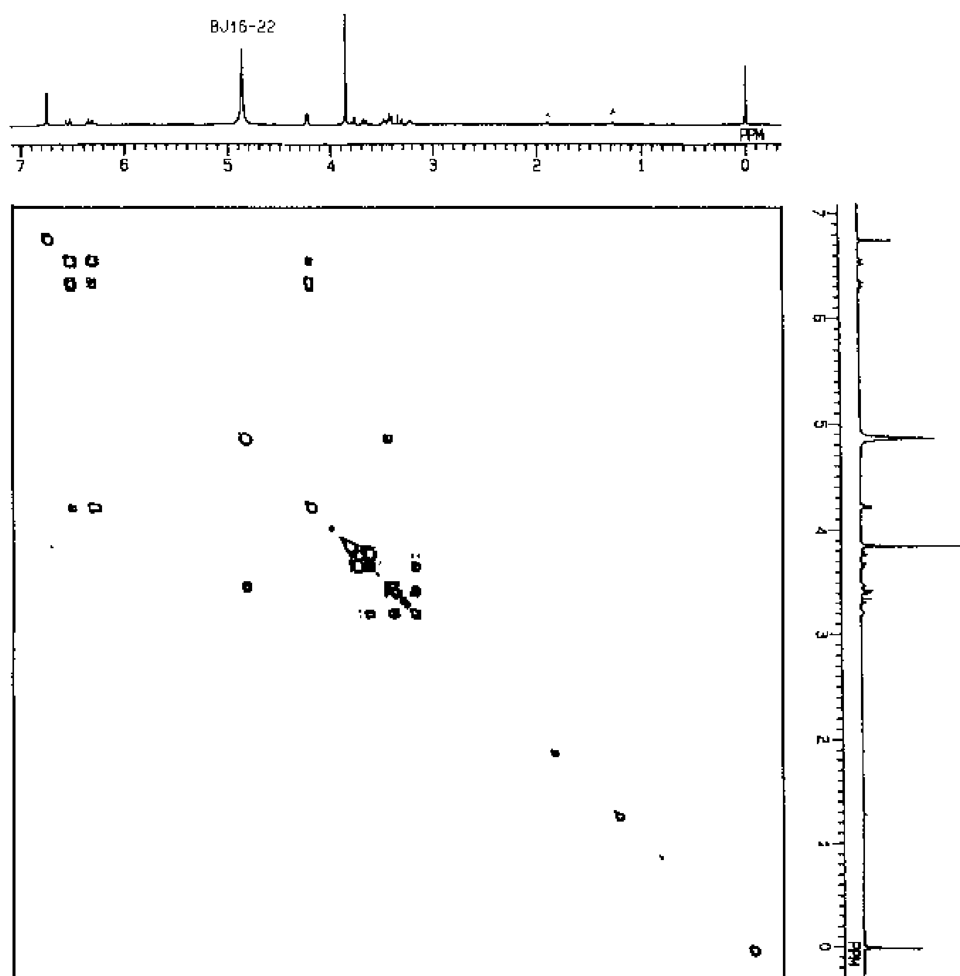
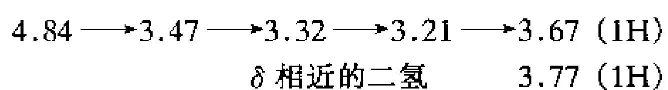


图 9.19 未知物 COSY

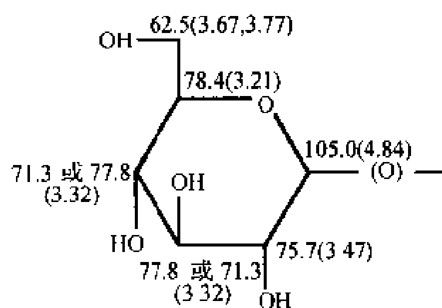
如下的耦合关系：



$$4.84 \longrightarrow 3.47 \longrightarrow 3.32 \longrightarrow 3.21 \longrightarrow 3.67\ (1H)$$

δ 相近的二氢　　3.77 (1H)

结合H, C-COSY，我们可以进一步推定下列结构单元（δ_H 标注在 δ_C 之后的括号中），即葡萄糖式：



上面结构单元中的 δ_C，来自全去耦碳谱（从H, C-COSY 中找出谱线的相对位置，

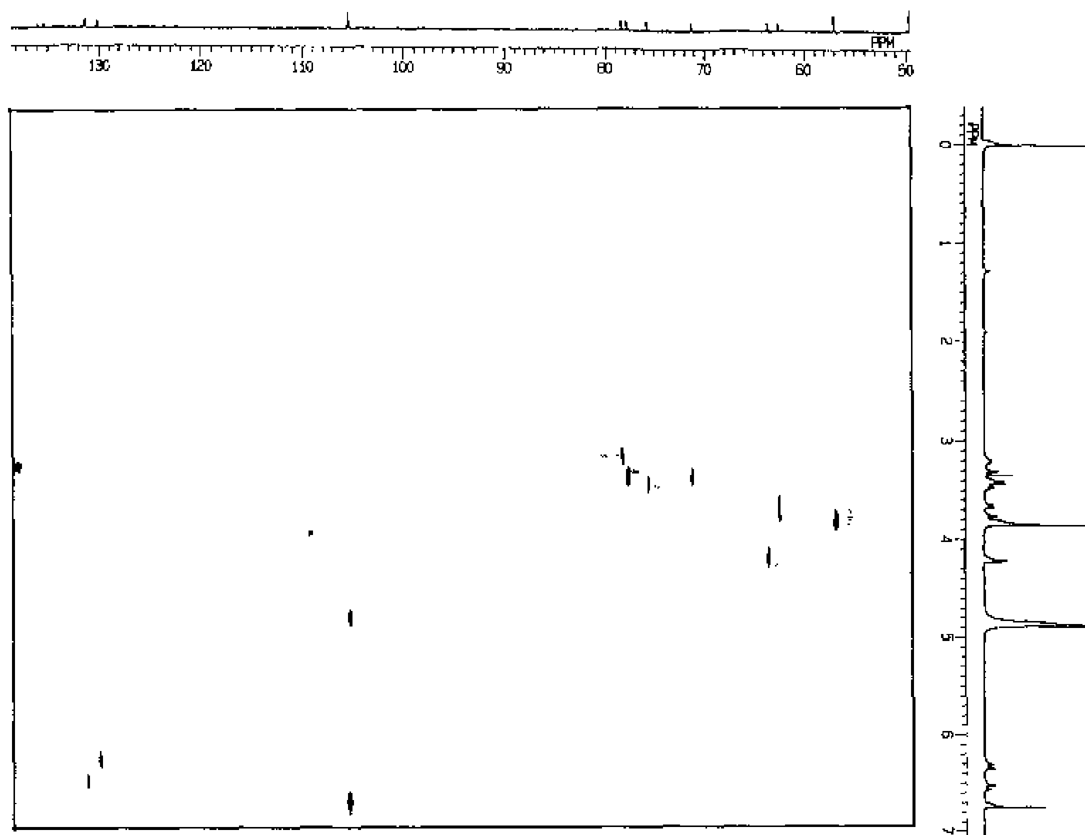
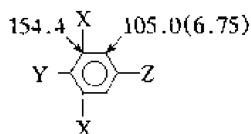


图 9.20　未知物H, C-COSY

准确数值由碳谱读出)。

我们可以看到，在上述结构单元中，δ_H 和 δ_C 都是合理的。

至此，氢谱仅剩下 $\delta = 6.75$ppm，两个 H 的信号。碳谱中仅剩下：154.4 (s)，135.9 (s)，135.3 (s)，105.0ppm (d) 四个信号。由H, C-COSY 知后者对应两个碳原子。154.4ppm 的信号比同为季碳的 135.9 和 135.3ppm 的信号明显地高，应该是两个季碳。因此该化合物应具有下列结构单元：



由于未知物有两个甲氧基，因而 X 为甲氧基，Y 和 Z 则分别为双键取代基和葡萄糖甙。由于甲氧基对邻位氢有较强的高场迁移，如 Z 为葡萄糖甙，苯环上的剩余氢的 δ 值将约为 6.0ppm，故 Z 应为双键取代基。由于葡萄糖甙的体积大，碳谱对空间效应又敏感，因此虽然是通过氧原子取代，但对其邻位的碳原子高场位移小，这和碳谱数据也是吻合的。

综上所述，我们得到了该未知物的结构：

计算其分子量，与质谱相符，进一步证实了该结构的正确性。

例六、未知物的核磁共振氢谱、碳谱、COSY、H, C-COSY 和 COLOC 分别如图 9.21—9.25 所示，高分辨 CIMS 显示 $[M+1]^+$ 为 383.1327u，试推出其结构[2]。

解：从高分辨质谱数据结合碳谱得到该未知物分子式为 $C_{18}H_{22}O_9$（如要仅由高分辨质谱定分子式，对杂原子又无任何信息，质量精度要求仅在小数点后第四位有不大的偏差）。由此计算出其不饱和度为 8。

碳谱显示 4 个羰基信号，两对碳-碳双键，与 8 相比还余两个不饱和度，有可能包含两个环。

氢谱从低场往高场各峰组显示的氢原子数目分别为：1，1，2，2，1，1，1，1，3，3，3，3，总氢原子数 22，与分子式相符。

在 COSY 谱中有很多的相关峰，这很有利于连接分子的骨架。从高场开始，我们可以找到如下的耦合关系：

δ（ppm）：1.04 ⟶ 4.98 ⟶ 5.26 ⟶ 5.80 ⟶ 5.71 ⟶ 3.61 ⟶ 3.41 ⟶ 4.14

5.21 ⟶ 7.01 ⟶ 6.15

从H, C-COSY 可以找出与上述氢相连的碳原子，再结合 δ_H 和 δ_C，我们可以得到下列结构单元：

```
       (O)                (O)      (O)
        |                  |        |
CH3- CH  CH  -CH=CH-CH-CH-CH- CH  CH=CH-
          |                     |
         (O)           (O)     (O)
```

除甲基之外，上述诸氢的 δ 值均大于 3.41ppm，若不是烯氢就应该是与氧相连的 CH。与之相应，上述诸碳 δ 值均大于 54.7ppm，或是与氧相连的饱和碳，或是烯碳。

除了上述骨架的谱峰之外，氢谱仅剩下三个未分裂的甲基，碳谱剩下四个羰基信号和三个甲基信号。三个甲基在氢谱中的峰无裂分，δ 值相近，约 2.0ppm。三个甲基在碳谱中的 δ 值也很近，约 21ppm，三个羰基 δ 值相近，约 170ppm，以上事实说明未知物可能含有三个乙酰基。这从 δ_C，δ_H 以及氢谱峰形来看都是完全符合的。

碳谱中另一羰基 δ 值为 161.5ppm，这是一个很低的 δ 值，这说明该羰基除与杂原子相连之外还必须和其它双键共轭。这样我们可把上述的未知物的骨架延伸为：

```
     (O)               (O)      (O)                O
      |                 |        |                 ||
CH3—CH—CH—CH=CH-CH—CH—CH—CH—CH=CH—C—O—
         |                |      |
        (O)              (O)    (O)
```

因到目前为止仅六个饱和度，所以未知物必须再形成两个环。除了上述骨架链可本

^{1}H-NMR Spectrum ($CDCl_3$)

(300 MHz)

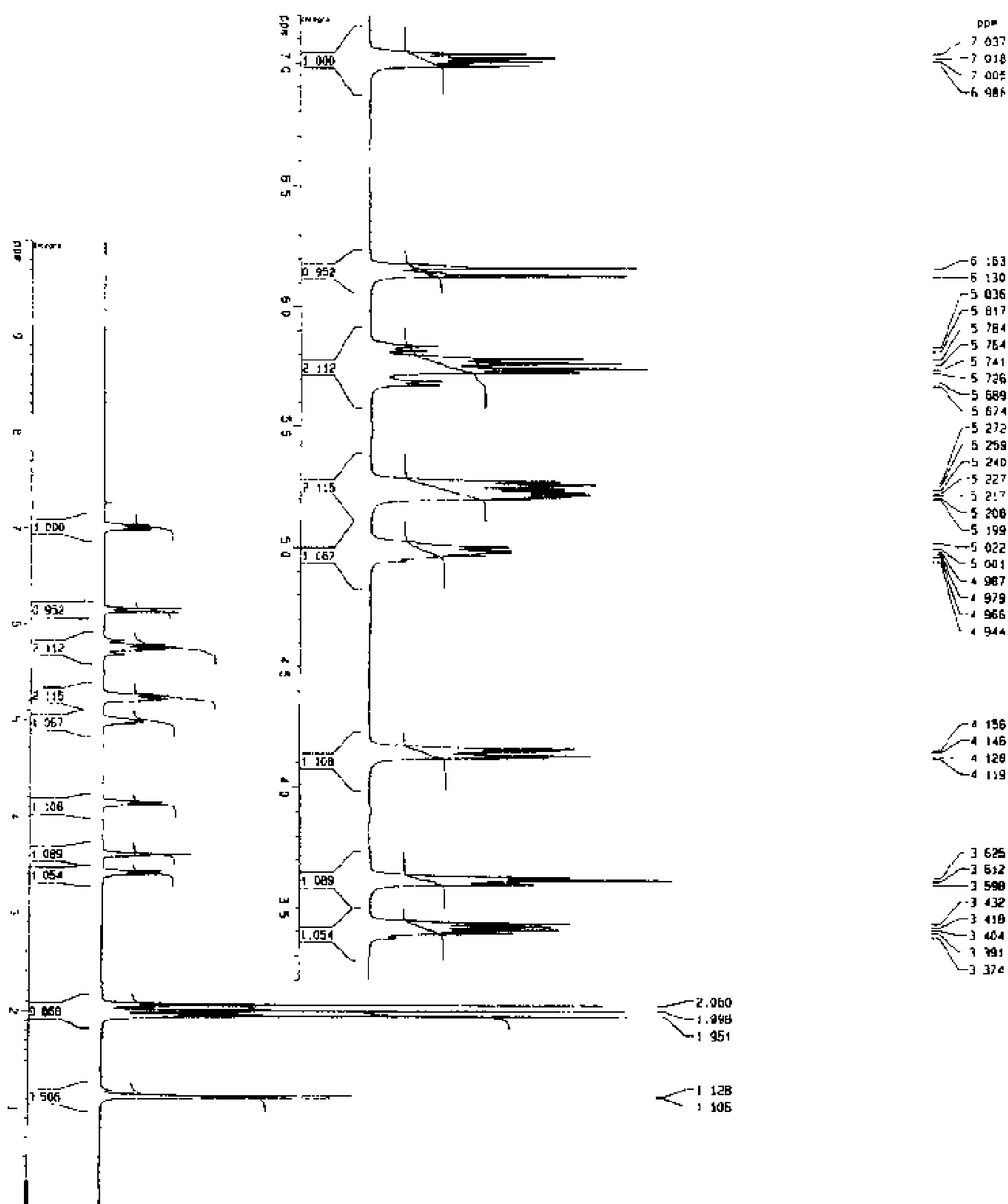


图9.21 未知物氢谱

Proton Decoupled C NMR Spectrum
Showing multiplicity: Q = quartet
D = doublet
S = singlet

S 170.557, S 170.213, S 170.017, S 161.522, D 140.718, D 130.892, D 127.228, D 125.172, 77.952, 77.536, 77.101, D 75.015, D 74.493, D 70.464, D 62.843, D 55.826, D 54.711, Q 21.360, Q 21.260, Q 20.812, Q 15.539

180 160 140 120 100 80 60 40 20 0


图 9.22 未知物碳谱

身成环之外，所余元素组成仅剩下一个 O（分子共含九个 O，有四个 —C(=O)—O— ）。基于下列考虑，可将上述骨架链连成环为：

CH_3(12)—CH(11)—CH(10)—CH(9)═CH(8)—CH(7)(—O—)CH(6)—CH(5)［环：5—O—C(1)(=O)—CH(2)═CH(3)—CH(4)—5］

①H-6 和 H-7 的 δ 值相对最低，这与形成三员环之后 δ 值减小相一致。从 δ_C 看，这两个碳原子也在相对高场。

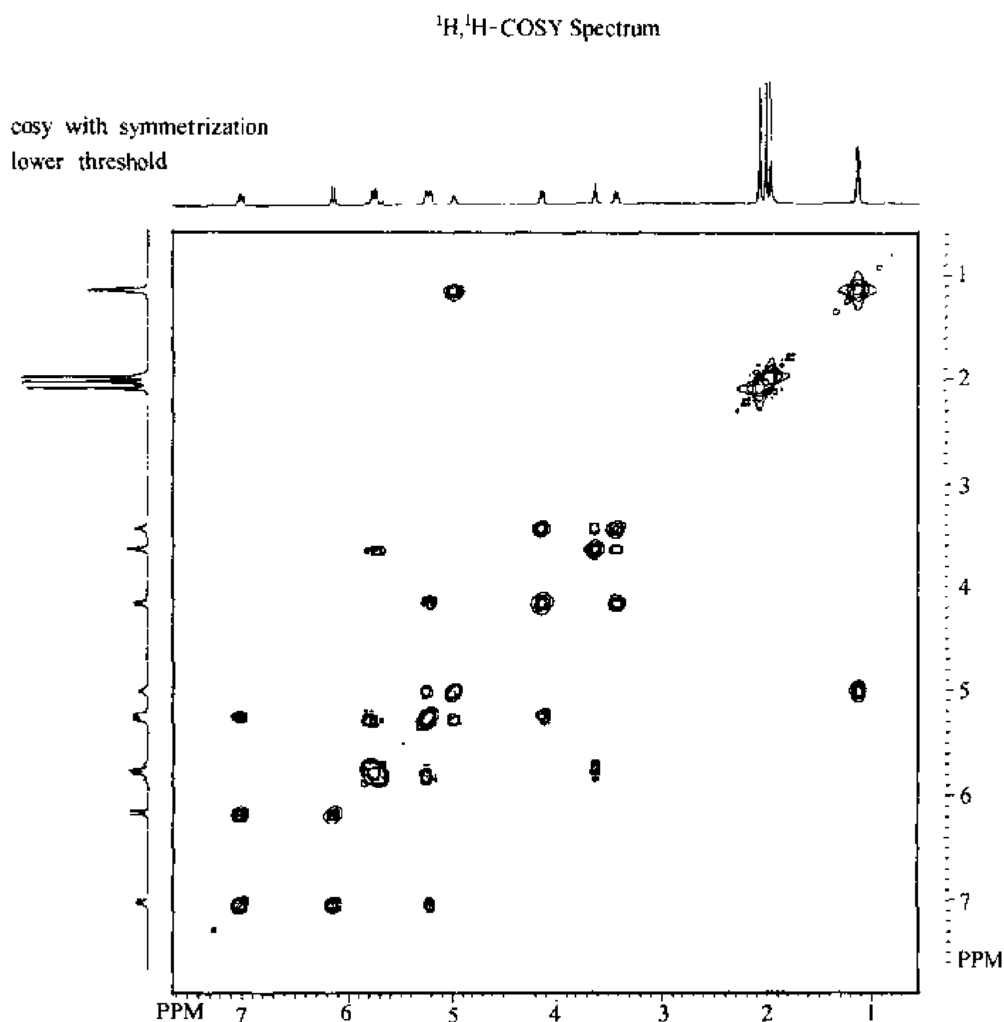
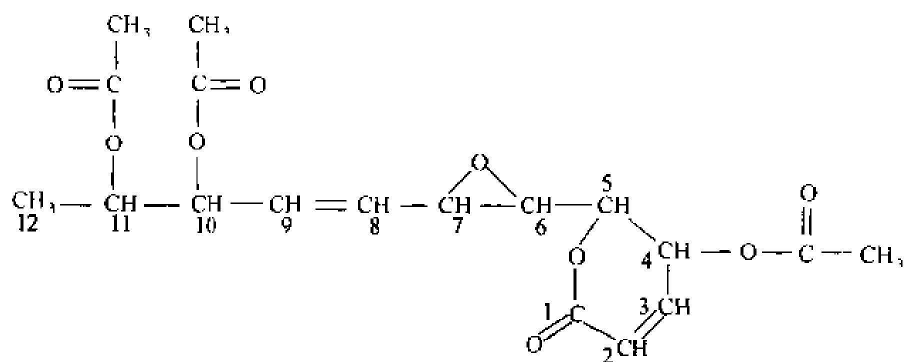


图 9.23 未知物 COSY

②羰基对应 161.5ppm 的数值，以形成六员环内酯为宜。

③上述结构中，所余的未连接处 H-4，H-10，H-11 均有较大的 δ 值（均大于 5.0ppm），这较为符合它们与乙酰基相连。

将三个乙酰基连入上述骨架结构，我们得到该未知物结构式：



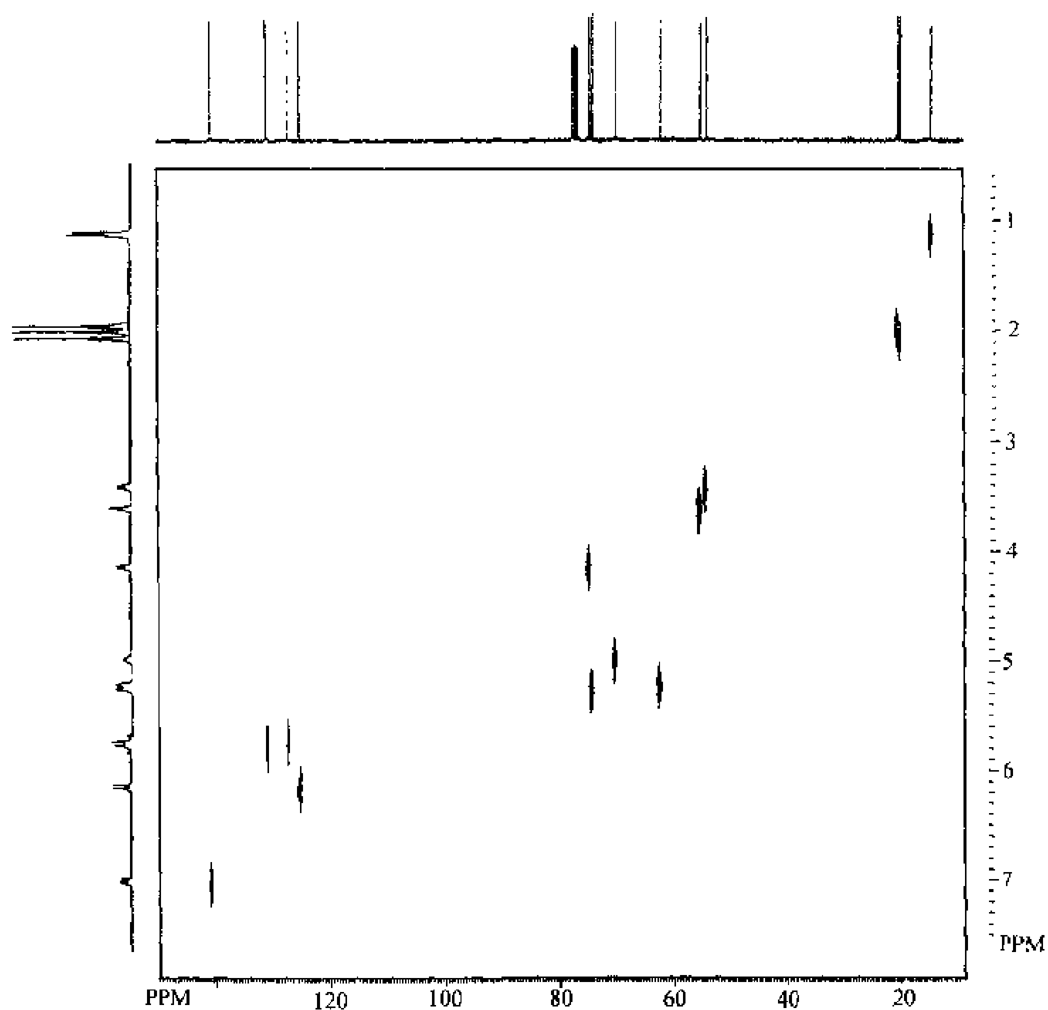


图 9.24 未知物H, C-COSY

从 H-8 与 H-9 之间的耦合常数为 15.6Hz，知它们为反式构型。H-2 与 H-3 的耦合常数为 9.6Hz，故知它们为顺式构型。

δ_C 和 δ_H 的指认如表 9.9 所示。

表 9.9 未知物 δ_C 和 δ_H 指认

位置	δ_C	δ_H
1	161.5	6.15
2	125.1	7.01
3	140.1	5.21
4	62.8	4.14
5	75.0	3.41
6	54.7	3.61
7	55.8	5.71

续表 9.9

位　　置	δ_C	δ_H
8	127.2	5.80
9	130.8	5.26
10	74.4	4.98
11	70.4	1.04
12	15.5	
O$\underline{C}$OCH$_3$	170.0	
	170.2	
	170.5	
OCO$\underline{C}$H$_3$	20.8	1.93
	21.2	2.01
	21.3	2.04

^{1}H,^{13}C-COLOC Spectrum

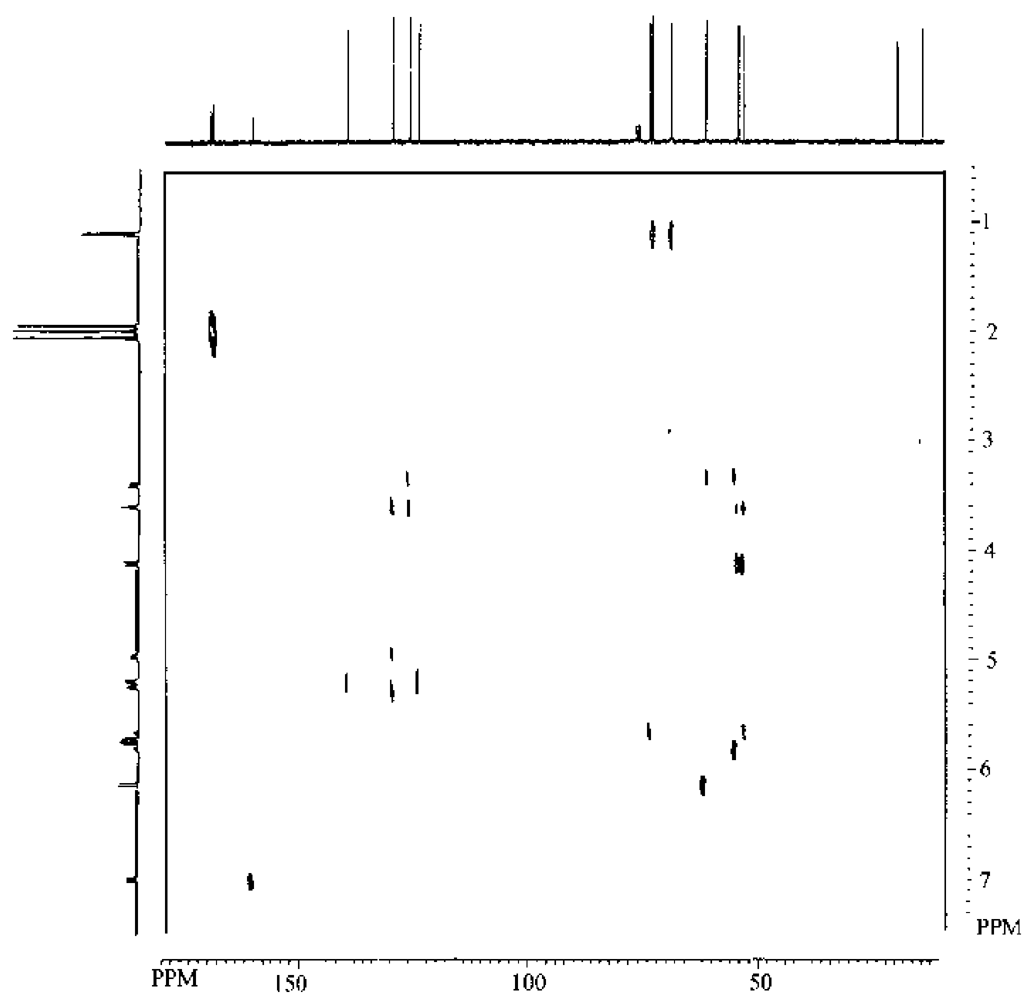


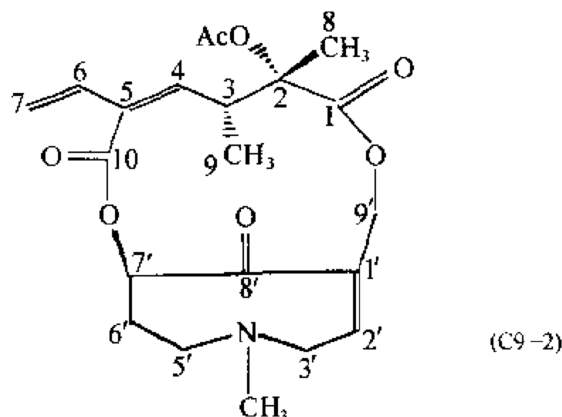
图 9.25　未知物 COLOC

从 COLOC 可以得到下列的相关：

C-1	H-3
C-2	H-4
C-3	H-4
C-4	H-2，H-6
C-6	H-5，H-7，H-8
C-7	H-5，H-6，H-9
C-8	H-6，H-7
C-9	H-7，H-10，H-11
C-10	H-8，H-12
C-11	H-12

这进一步证实了所推结构的正确性。

例七：clivorine 是双酯型 pyrolizidine 生物碱。结构式如（C9-2）所示。分子式为 $C_{21}H_{27}NO_7$，它的核磁共振碳谱（含 DEPT）、氢谱、COSY、H, C-COSY、COLOC 分别如图 9.26—9.30 所示。试对其碳谱和氢谱进行指认。



(C9-2)

解：在全去耦碳谱上显示 20 条谱线，但从 DEPT 谱可知，一个 CH 的信号在 $CDCl_3$ 的谱线之中，由此共有 21 个碳的信号，与分子式相符。现将这 21 条谱线从高场往低场，顺次标为 A 到 X（其中缺 C，I，O）。

利用H, C-COSY，可以把所有氢原子的谱峰和其相连的碳原子的谱线关联起来，并相应地以小写字母表示。

综合上述信息，我们得到表 9.10。

表 9.10

δ_C (ppm)	C标号	DEPT	相连氢标号	δ_H (ppm)	峰　形	J (Hz)
14.78	A，B	CH_3	a	1.52	s	
14.83	B	CH_3	b	1.17	d	7
21.16	D	CH_3	d	2.05	s	
36.83	E	CH_2	e_1	2.27	d	14
			e_2	2.61	m	
40.12	F	CH_3	f	2.07	s	
41.06	G	CH	g	~2.9	m	

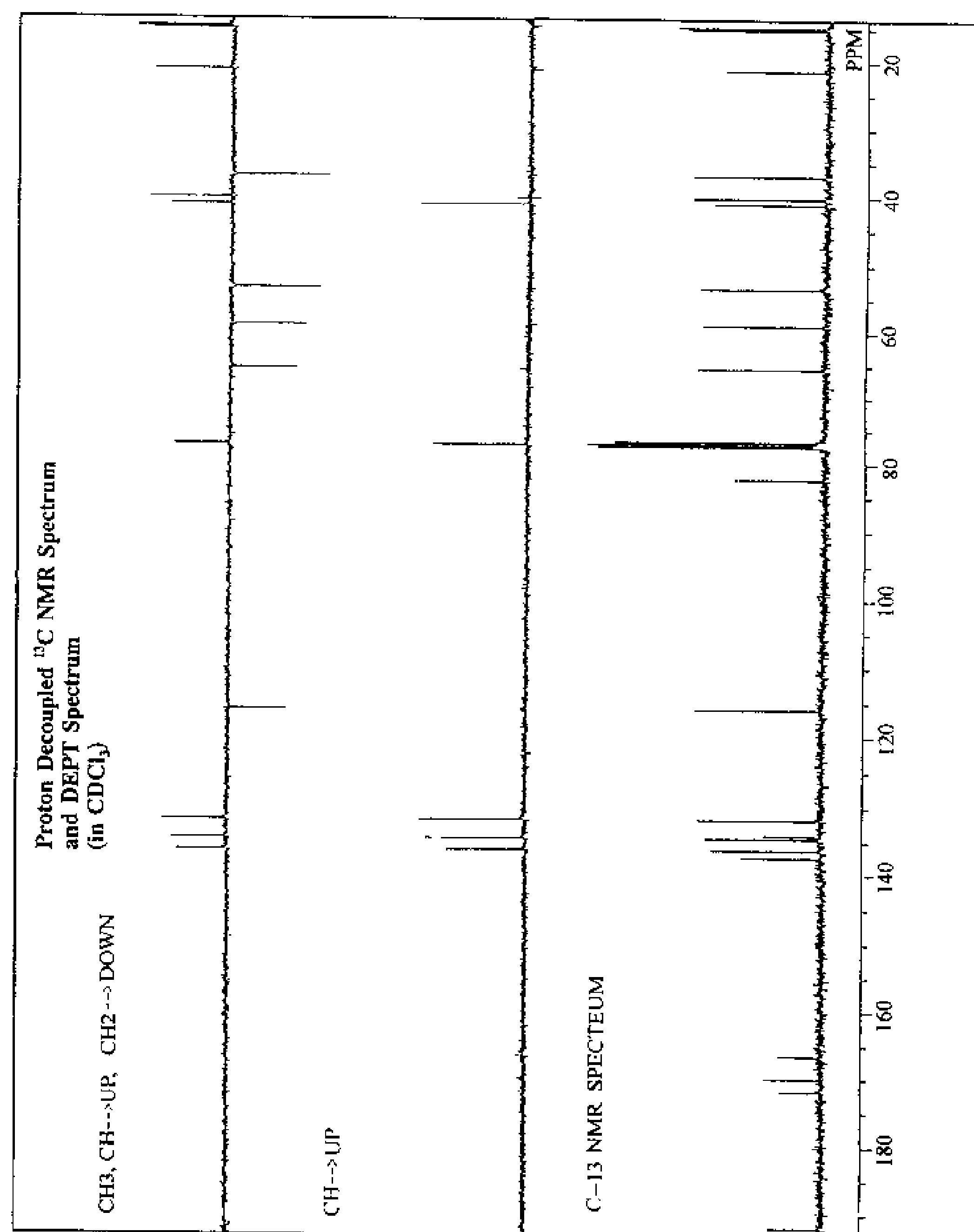


图 9.26 clivorine 核磁共振碳谱

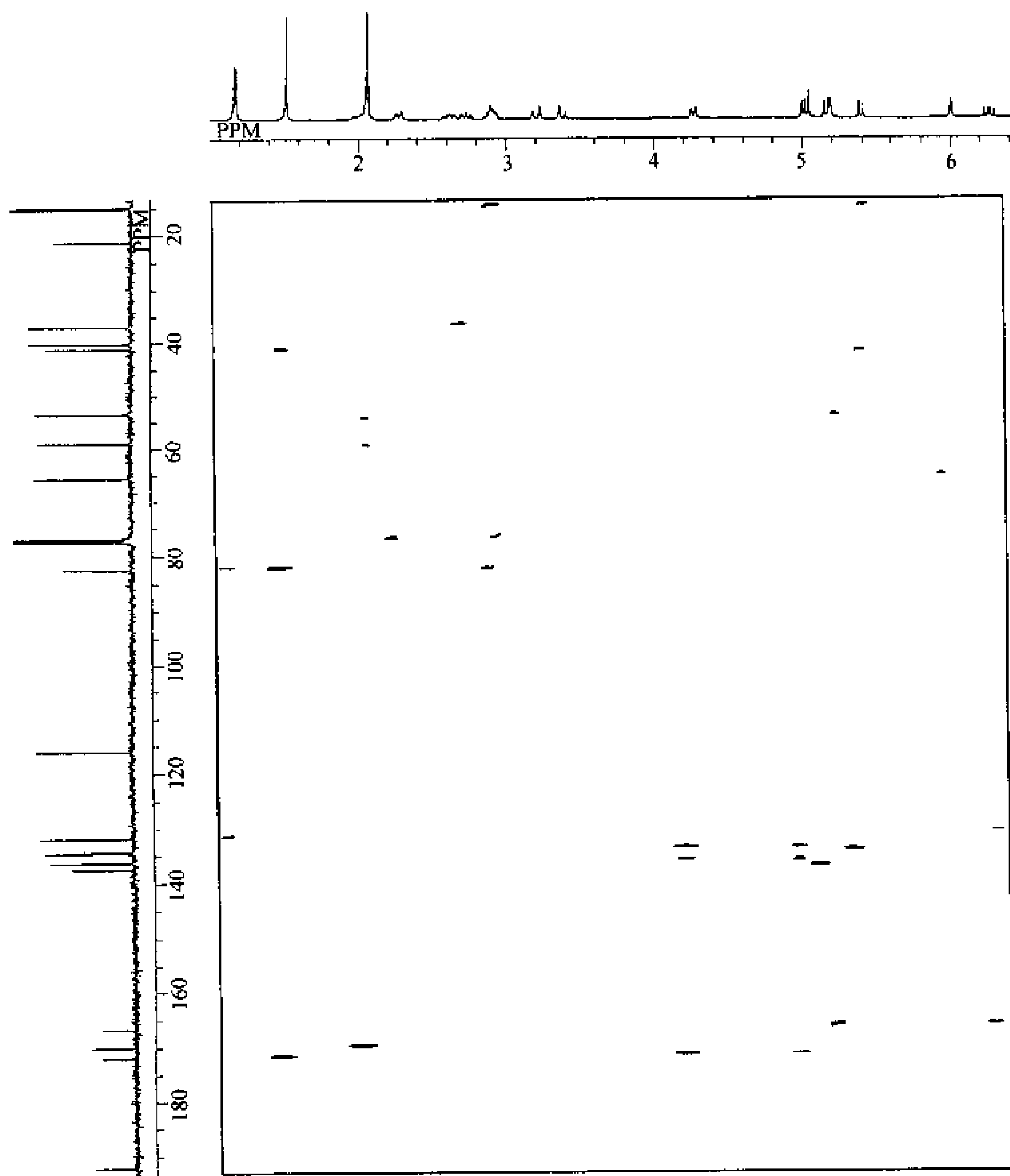


图 9.27 clivorine 氢谱

δ_C (ppm)	C标号	DEPT	相连氢标号	δ_H (ppm)	峰　形	J (Hz)
53.31	H	CH_2	h_1	2.73	m	
			h_2	~2.9	m	
58.85	J	CH_2	j_1	3.20	d	18
			j_2	3.38	d	18
65.43	K	CH_2	k_1	4.27	d	12
			k_2	5.03	d	12
76.76	L	CH	l	5.18	m	
112.26	M	C				
115.91	N	CH_2	n_1	5.02	d	18
			n_2	5.16	d	11
131.71	P	CH	p	5.39	d	12
134.03	Q	C				
134.44	R	CH	r	6.26	dd	11, 18
136.16	S	CH	s	6.00	宽	
137.27	T	C				
166.51	U	C				
169.86	V	C				
171.71	W	C				
191.90	X	C				

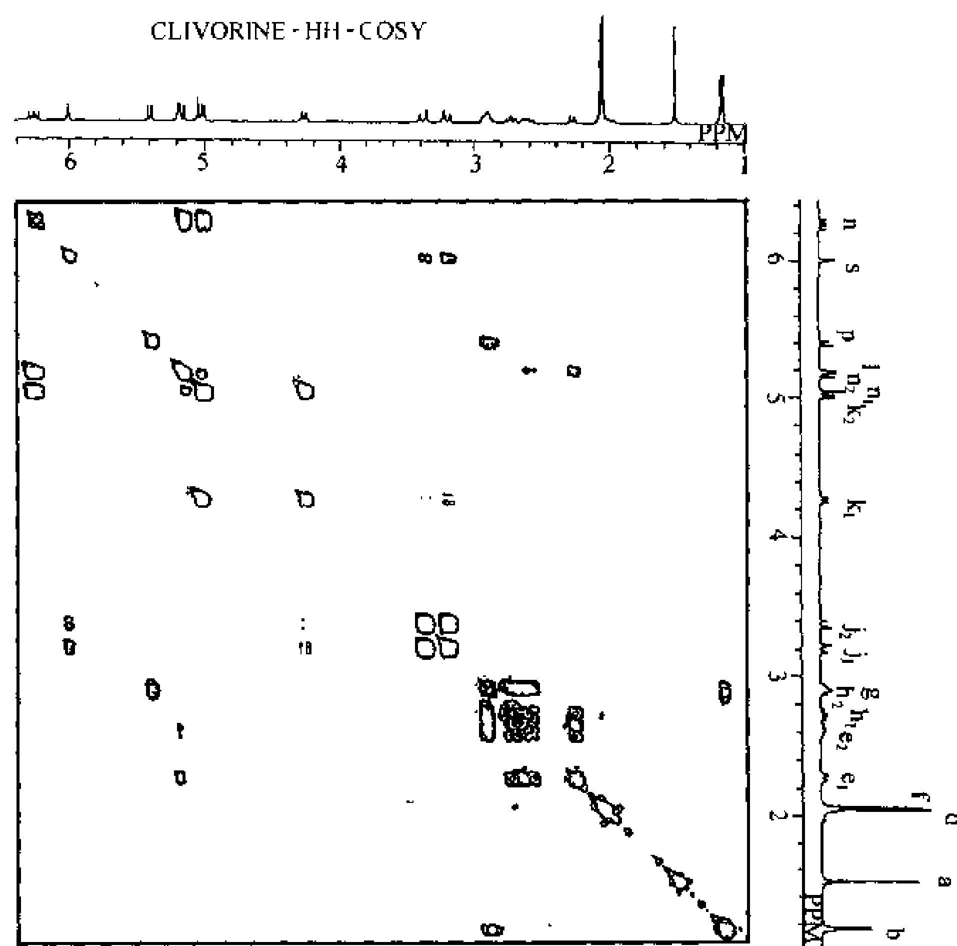


图 9.28　clivorine COSY

CLIVORINE - HETCOR

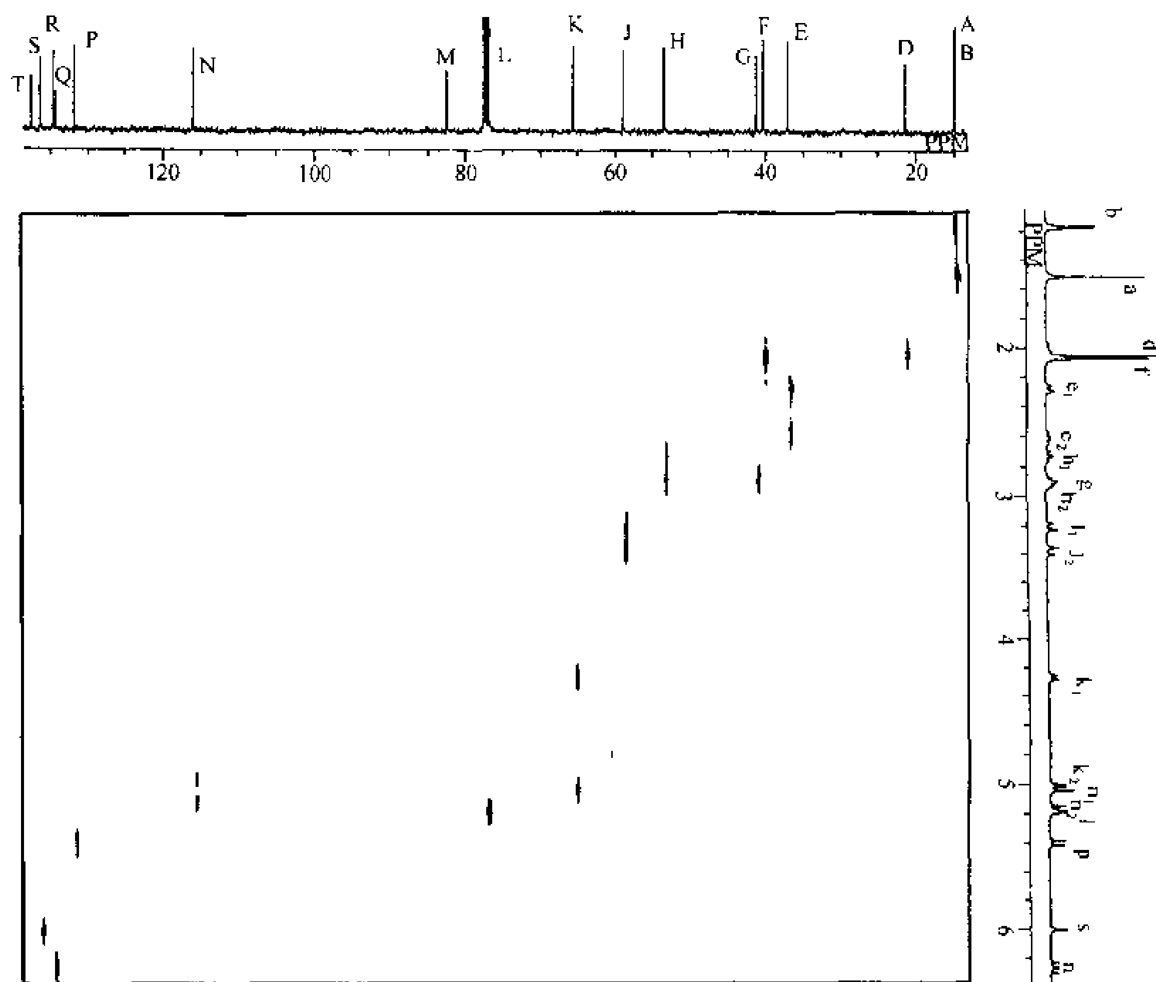
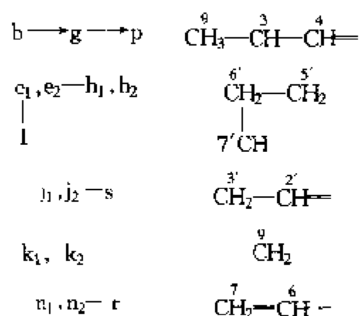


图 9.29 clivorine H-C-COSY

由于 Clivorine 具有环状结构，故所有 CH_2 均有两个非化学等价的氢。

由 COSY 谱中可找出多个耦合体系，参照 Clivorine 的结构式，再结合 δ_H 和 δ_C，我们可以指认相应的结构单元：



至此，氢谱中仅剩下三个未裂分的甲基信号，其 δ 值分别为 1.52，2.05 和 2.07ppm。1.52ppm 的信号可指认为 8-CH_3。剩下两个甲基 δ_H 相差太小，但 δ_C 的相差是很大的，N-CH_3 的 δ_C 要比 CH_3—$\overset{O}{\overset{\|}{C}}$— 的 δ_C 大，故 2.05ppm 的峰指认为乙酰基中的

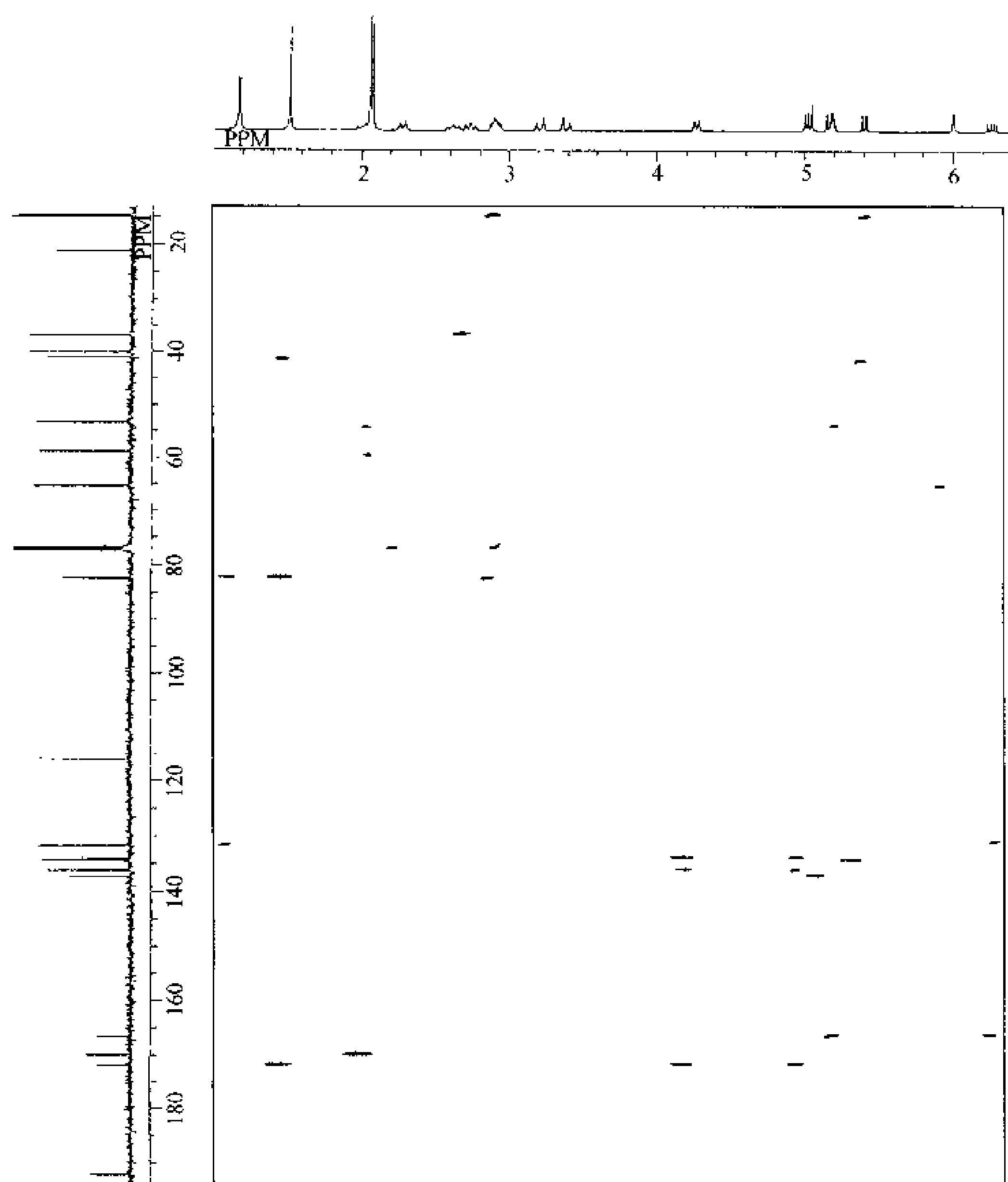


图 9.30 clivorine COLOC

甲基，而 2.07ppm 的峰指认为氮甲基。

碳谱中仅剩下季碳的信号尚未指认。由 COLOC 可完成这个任务。现将 COLOC 的相关峰列出（见表 9.11），进而完成季碳的指认。其它碳原子的长程相关峰也列出，可作为上述指认的验证。

表 9.11

碳　原　子	长程相关氢	指认位置
A	H-3	8
B	H-4	9
E	H-5'	6'
G	8-CH_3	3
K	H-2'	9'
L	H-6', H-5'	7'
M	9-CH_3, 8-CH_3, H-3	2
P	H-6	4
Q	9'-CH_2	1'
R	H-4	6
S	9'-CH_2	2'
T	7-CH_2	5
U	H-7', H-6	10
V	乙酰基中的甲基氢	乙酰基羰基
W	8-CH_3, 9'-CH_2	1

现仅余最低场（191.90ppm）的季碳信号，它肯定属于 8'-碳原子，因为其它羰基都连接氧原子，δ 值都较低。

综合参考文献

[G1] P.L.Fuches, L.A.Bunnell, Carbon-13 NMR Based Organic Spectral Problems, John Wiley & Sons, 1979

[G2] S.Sternhell, J.R.Kalman, Organic Structures from Spectra, John Wiley & Sons, 1986

[G3] R.M.Silverstein, G.C.Bassler, T.C.Morill, Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5th Ed. John Wiley & Sons, 1991

[G4] 田中誠之編著，有機化合物の構造決定法，^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR, IR, MSによる総合解析，産業図書，1979

[G5] G.E.Martin, A.S.Zektzer, Two-Dimensional Methods for Establishing Molecular Connectivity VCH.Pub.Inc., 1988

[G6] H.Duddeck, W.Dietrich. Structure Elucidation by Modern NMR. A Workbook, Springer-Verlag, 1989

[G7] W.R.Croasmun, R.M.K Carlson, Two Dimensional NMR Spectroscopy: Applications for Chemists and Biochemists. 2nd Ed. VCH.Pub. Inc., 1994

参 考 文 献

[1] T.Domke, J.Mag.Reson., 95, 174 (1991)

[2] G.H.Lu, C.T.Che, et al., J.Nat.Prod., 60, 425—427 (1997)

第十章 谱学方法测定构型构象

1874 年，Van't Hoff 和 Le Bel 几乎同时分别提出了一切分子均以立体（三维空间）形式存在的理论，开辟了有机化学的新纪元。1929 年 H.N.Haworth 首次提出“构象”这个词。Odd Hassel 和 Derek H.R.Barton 由于发展和应用构象的原理而共同荣获了 1969 年诺贝尔化学奖。1975 年 Vladimir Prelog 和 John Cornforth 又因立体化学的研究而成为诺贝尔化学奖的得主。大量研究表明：有机化合物的构型、构象与其物理、化学性质、生物活性和功能密切相关，因此构型、构象的研究成为日益受到重视的课题。

X 射线单晶衍射是确定分子绝对构型的最好方法，但其前提是制备样品的单晶。当样品非晶态或高分子量的分子不能或难以制备单晶时，如果要研究复杂分子在溶液中的构象，X 射线单晶衍射也不能胜任。因此就一般情况而论，谱学方法是很理想的方法。它常能有效地确定分子的构型、构象，又不消耗样品或只消耗很少的样品（质谱），因而常常是应重点考虑的方法。虽然如此，前不久出版的立体化学的专著[1,2]中，谱学方法仍阐述甚少。另一方面，已有多本立体化学分析方法著作[3~7]，但因仅限于对某一种谱学方法的讨论，读者看完之后还难以形成一个综合、简明的方法学的概念。本章的内容是作者在阅读大量文献及自己科研的基础上为达到上述目的而进行的一个尝试。这样作的难度很大，因为在结构鉴定的著作中全面论及构型、构象尚未见先例，综合性的谱学方法确定构型、构象也未见专著及综述。本章难免不够全面和略显分散。

本书第九章主要解决原子间的相互连接顺序即“结构”（constitution）问题，对双键的顺反式作了鉴别，其它的立体化学课题基本上未阐述。现以谱学方法为线索，依次进行对构型、构象测定的讨论，并附有作者研究的实例。

本章主要讨论有机化合物构型、构象的确定。鉴于生命科学的迅猛发展，谱学方法又有共同性，因此一些生物分子的构象课题就一并讨论了。

10.1 核磁共振方法

由本书第一至第四和第九章的内容可以看到核磁共振在鉴定有机物结构中的重要作用。从中可以推测，核磁共振在解决立体化学问题时作用仍然突出，实际情况正是如此。这主要因为核磁共振能提供丰富的立体化学信息。就一般的有机化合物而论，^{13}C 核和氢核的化学位移，同核和异核的耦合常数，同核和异核的 NOE 都可能反映化合物的构型、构象。其次，由于核磁共振合适的时标，使我们便于用它研究一些化合物的构象互变过程（参阅 2.8.1）；也可以在低温状态区分不同的构象。因此，在用谱学方法确定分子的构型、构象时，核磁共振方法最为常见，效果常最好。

随着 2D NMR 及 3D NMR 的发展，核磁共振法的优点进一步发扬光大。因为运用多维核磁共振之后，才能准确地完成谱图的指认，得到精确的 J 值，获得丰富的 NOE

信息。

10.1.1 化学位移

化学位移是核磁共振谱的最基本参数，它与原子核所处的化学环境直接相关。立体化学环境的改变也会引起 δ 值的改变。因此对比 δ 值的变化常常可以得到关于立体化学的信息。早自70年代初期，即已用碳谱 δ 值来研究取代乙烯的立体化学[8]，这的确是一条重要的途径。后面仿酶模型化合物构象研究（10.4）将作进一步的说明。

1. ^{13}C 化学位移

虽然氢谱的 δ 值也反映立体化学的信息，但是碳谱 δ 值所反映的信息比氢谱更加重要。这是因为碳谱 δ 值对立体化学因素比较敏感，碳谱 δ 值范围也比氢谱大得多。总的来讲，影响碳谱 δ 值的立体化学因素包括空间位阻的影响和屏蔽、去屏蔽的作用。具体分析主要有下列几点。

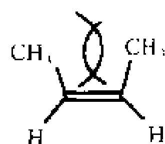
1）取代基的 γ-旁式（γ-gauch）效应将使 γ-位置的碳原子产生高场位移（参阅3.2.2）。

2）某些基团，特别是大的环状共轭体系，对其周围基团有较强的各向异性屏蔽作用。由此可以推断前者与后者在空间的关系。

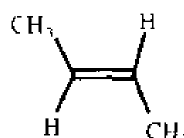
3）以六员环为典型，不同方向（如平伏或直立）的键将对环上的碳原子产生不同的屏蔽或去屏蔽作用。

4）大基团的取代，使被取代碳原子 δ 加大。

下面我们举例说明。



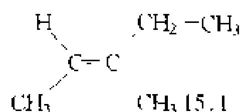
(C10-1)



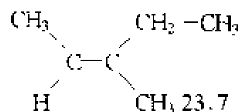
(C10-2)

顺式丁烯-2（C10-1）两个 CH_3 的 δ 值比反式丁烯-2（C10-2）的 δ 值要小约 5ppm，这是由于前者存在 γ-旁式效应，两个甲基在空间相互挤压的结果。

与此相类似，就有下面的差别：

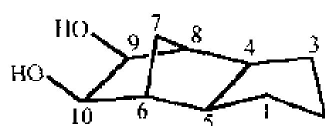


(C10-3)



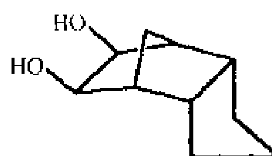
(C10-4)

再对比下面两个化合物的某些 δ 值：



(exo)

(C10-5)

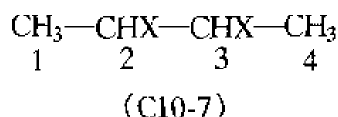


(endo)

(C10-6)

其中 C-7 的 δ 值差别最大。这是因为在（C10-6）中，C-7 未受到 γ-旁式作用而在（C10-5）中，C-1，C-3 对 C-7 均有 γ-旁式作用，因而使其 δ 值有较大幅度的下降。另一方面，在（C10-5）中，对 C-1 和 C-3 来说，仅有 C-7 对它们有 γ-旁式作用，而在（C10-6）中，C-9，C-10 二者对 C-1，C-3 均有 γ-旁式作用，因而 C-1，C-3 的 δ 值在（C10-6）中较（C10-5）为低。C-9，C-10 与之类似[9]。

利用化学位移的差别，可以区分赤式（erythro form）和苏式（threo form）。以 2，3-二卤丁烷（C10-7）为例[10]：



(C10-7)

由于绕碳-碳单键可以自由旋转。因此无论对赤式还是苏式，各自均有三种构象异构体。如图 10.1 所示

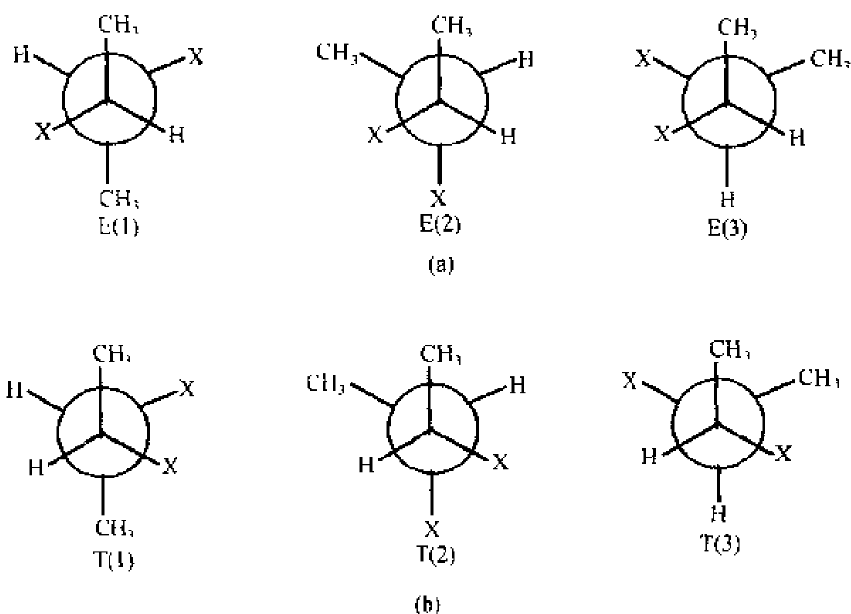


图 10.1 赤式（a）或苏式（b）各有三种构象

虽然碳-碳键是可以自由旋转的，但当与 C-2 原子相连的三个基团的投影与 C-3 原子相连的三个基团相重时，这种蚀式构象（eclipsed conformation）的位能高，因此无论是赤式还是苏式，都分别以三种构象异构体存在，如图 10.1 所示。

由于卤素原子体积大，容易产生电子壳层间的斥力，因此对赤式而言，E（1）的几率大于E（2）或E（3）；对苏式而言则是T（3）的几率大于T（1）或T_2。

我们从γ-旁式效应分析，端甲基受到γ-旁式效应的作用有高场位移。考虑赤式，在E（2）或E（3）中，四个基团挤在一起，γ-旁式效应要强于E（1），即E（1）中的γ-旁式效应要弱些。考虑苏式，T（1）或T（3）中，四个基团挤在一起，γ-旁式效应要强些。

综合这两方面的分析：对赤式而言，E（1）存在的几率较大，而它的γ-旁式效应较弱；对苏式而言，T（3）存在的几率较大而它的γ-旁式效应较强，因此苏式中CH_3的δ值应比赤式中CH_3的δ值为小。实验结果恰与此分析相符：当X分别为氯、溴和碘时，苏式的CH_3相比于赤式的CH_3的δ值分别低3.7，5.8和9.5ppm。

取代环己烷的构象平衡，一直是研究的重点之一。事实上，Barton的诺贝尔奖论文正起于此。大量研究表明，取代环己烷的优势构象为取代基处于平伏键的（e）而不是取代基处于直立键的（a），如图10.2所示。

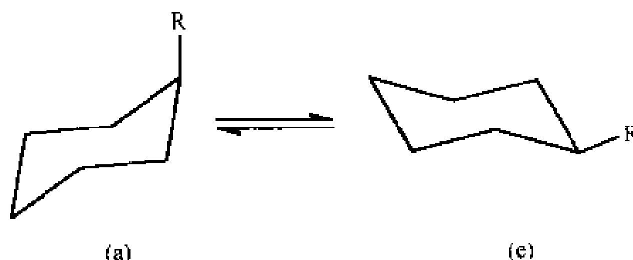


图10.2 单取代环己烷存在优势构象

在（a）构象中，R对C-3，C-5有γ-旁式作用。在（e）中则无，因此（a）的C-3，C-5的δ值较（e）中为低。当R分别为$-CH_3$，$-CH_2CH_3$，$-CH(CH_3)_2$时，Δδ顺次为6.0，5.6，5.3ppm。反之，R基中的α碳原子（$-CH_3$，$-CH_2-$，$CH<$）δ值在（a）中亦较低。γ-旁式起主要作用，其它尚有影响因素，因而环中的其它碳原子δ值亦有差别[11]。

当温度不够低时，由于构象的相互转换，相应的碳原子只能观测到一个平均化的信号（参阅2.8.1）。为增加每种构象的存在时间，必须降低温度方可，但样品的温度降低又导致（a）的比例下降甚至消失，因而为测得两种构象的碳谱需采用特殊的技术。

环己烷取代的立体化学效应是显著的。把取代的碳原子定为1-位。当有直立键的取代基时，此时C-1原子的δ值较平伏键取代时常有几个ppm的低场位移（参阅3.2.3中表3.6）。3-、5-位碳原子则因γ-旁式效应而有几个ppm的高场位移。这样的讨论可延伸到糖类化合物。葡萄糖衍生物的糖头异构体可由此而区分。例如α-D-葡萄糖甙与β-D-葡萄糖甙相比，前者C-1原子δ值比后者约大4ppm；前者的C-3和C-5的δ值则比后者约小6ppm。

在主-客体化学（host-guest chemistry）中，杯芳烃（calixarene）是继冠醚（crown ether）和环糊精（cyclodextrin）之后的一类新化合物。杯芳烃最普遍的形式是对位烷基酚以亚甲基桥键相连的环状化合物。亚甲基桥在酚羟基的邻位。按照对位烷基酚的数目为4，6，8等，分别称为杯[4]，杯[6]，杯[8]芳烃（calix[4]arene，etc）。以环[4]芳烃而论，可能存在四种构象：锥形（cone）、部分锥形（partial cone）、1，2-交替（1，2-

alternate）和 1，3-交替（1.3-alternate），分别如图 10.3 中（a），（b），（c），（d）所示。

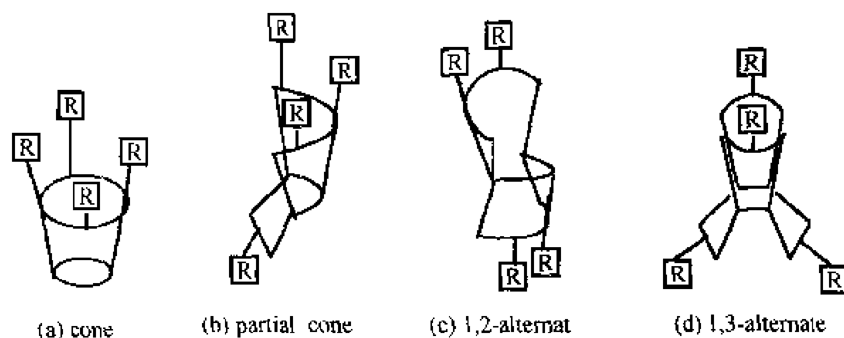
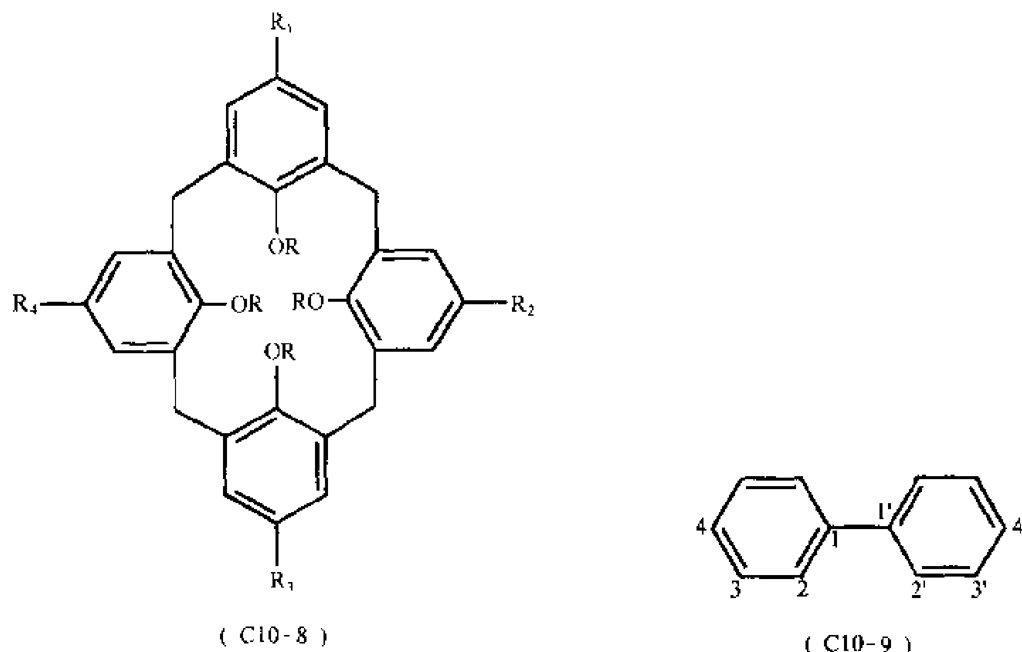


图 10.3 杯［4］芳烃的四种构象

由图 10.3 可知，杯［4］芳烃构象的变化，在 —CH_2— 上必然会有所反映。在 C.D.Gutsche所作的前驱性工作[12]即已指出这点（该文重点采用氢谱）。C.Jaime 等人[13]则重点研究以芳环间的 —CH_2— 作为杯芳烃构象的表征。通过对 24 种杯［4］芳烃（C10-8）的研究，归纳出 Ar—CH_2—Ar 大致在 31 和 37ppm。当两苯环方向相同时，其间的 —CH_2— 约在 31ppm；当两苯环方向相反时，其间的 —CH_2— 约在 37ppm。由此可区分各种构象。如为锥形构象，将只有一个 31ppm 附近的两个峰。如为部分锥形构象，则有 31 和 37ppm 附近的两个峰，余类推。

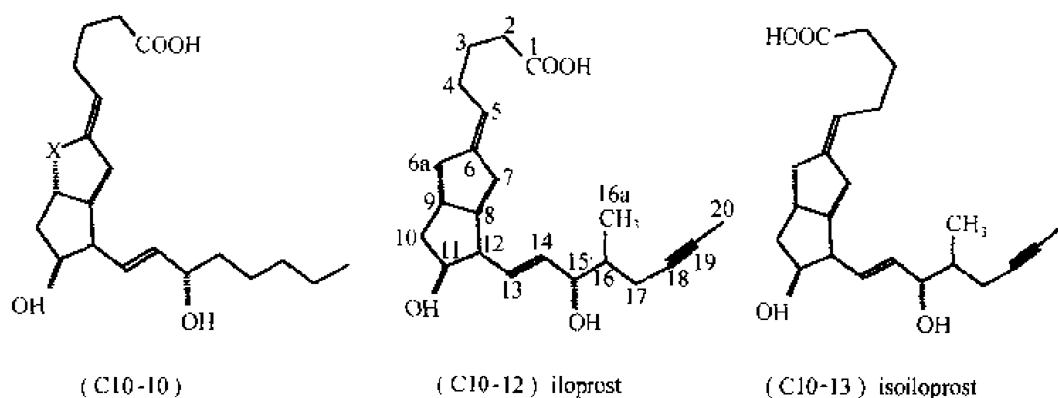


（C10-8）　　（C10-9）

R.M.G.Roberts 研究了联苯衍生物（C10-9），当 2-及 2′-被取代之后，两个苯环之间会产生一个扭曲角。测量 C-1′和 C-4′δ 之差，可以确定扭曲角的数值[14]。

下面我们介绍一个较复杂的分子的例子[15]。

（C10-10）前列环素是有效的血管舒张剂，血小板凝聚的抑制剂。因烯醚（enol-ether）基团造成该化合物很不稳定，故将氧原子取代为 CH_2（C10-11）。（C10-11）也具



(C10-10)　　(C10-12) iloprost　　(C10-13) isoiloprost

X = O，前列环素（Prostacyclin）

(C10-11)
X = CH_2，卡巴环素（Carbacyclin）

有较好的疗效。再经系统的研究将（C10-11）的较长支链加以变化，得到（C10-12），它实际上具有与（C10-10）这种天然产物相近的生物功能。在合成时，会产生两种异构体，其原因是较短的支链相对于环外双键有两种不同的构型：（C10-12）和（C10-13）。这两种异构体可以分开（但立体结构不易分辨），显示很不同的生物效应。培养X射线衍射的单晶未成功，估计有较高的生物活性者为（C10-12），与天然产物有相似的构型；活性差者则为（C10-13），但需确切的证明。

完成此研究的指导思想就是作出两个异构体的碳谱，通过二维谱分别完成碳谱的指认。由前述的 γ-旁式效应，对比两套标号为6a和7的碳原子的 δ 值，即可区分这两种异构体。

由于存在C-16的两个非对映异位体（diastereoisomer），因此若干位置的碳原子的谱线均呈现双峰。这给碳谱的指认增加了困难。

主要靠C，H-接力相干转移谱（relayed coherence transfer spectrum）和COSY，再配合DEPT数据，完成了碳谱的指认。

最后结果有：

δ	6a	7
异构体1（ppm）	35.9	38.1
异构体2（ppm）	41.2	32.5

从此结果可知，异构体1应为（C10-12），因C-4对C-6a产生 γ-旁式效应，使后者有明显的高场位移。异构体2则是（C10-13），C-4的 γ-旁式效应使C-7产生高场位移。

从这个例子，我们看到了核磁共振对解决立体化学问题的有力功效。设想在拿到两个纯品之后作出两张红外图，尽管两张谱图的指纹区有差别，但难以从中判断出构型。

蛋白质分子在溶液中的二级结构也会在 ^{13}C 化学位移上反映出来。对一百多个氨基酸残基的统计有[16]：

α-螺旋（α-helix）时：C-α 平均位移 3.09 ± 1.06ppm，C-β 平均位移 -0.38 ± 0.85ppm。

β-折叠（β-sheet）时：C-α 平均位移 1.48 ± 1.23ppm，C-β 平均位移 2.16 ± 1.91ppm。

2. ^{1}H化学位移

如前所述，由于氢谱化学位移范围窄，其对立体化学欠敏感，加之耦合裂分可能造成指认的困难，因此^{1}H化学位移在立体化学的应用不如碳-13化学位移。

当指认能明确完成时，从^{1}H化学位移也可以得到有关信息。如从取代烯氢原子化学位移值的计算确定双键的构型；六员环的直立氢和平伏氢 δ 值的不同有可能得到构象信息（参阅2.1.2）。

当分子中存在各向异性的屏蔽基团时，从^{1}H的化学位移可得出立体化学的信息，请参阅后面仿酶模型化合物构象的研究。

利用^{1}H的化学位移值来决定蛋白质分子的二级结构是值得推荐的。在统计大量已知二级结构的蛋白质分子的^{1}H化学位移值的基础上，Wishart等人提出了化学位移指数（chemical shift index，CSI）的方法[17,18]。蛋白质分子的二级结构和氨基酸残基中 α-CH的 δ_H 密切相关。以无规卷曲的 α-CH的 δ_H 为基准（指数为0），在 α-螺旋中，α-CH的 δ_H 移向高场（指数－1）；在 β-折叠中，该 δ_H 则移向低场（指数+1）。连续四个（或以上）残基注为“－1”而未被“+1”间断，则可定为 α-螺旋结构。连续三个（或以上）残基注为“+1”而未被“－1”间断者则可定为 β-折叠。这种方法简便且具有与传统NOE方法相近的精度。

10.1.2 耦合常数

磁性核之间的耦合作用是通过化学键传递的，而立体化学的因素会影响到耦合常数的数值，因而通过测定耦合常数的数值可以得到立体化学的信息。当然需注意到耦合常数和其它因素也有关，如取代基电负性、键长等的影响。

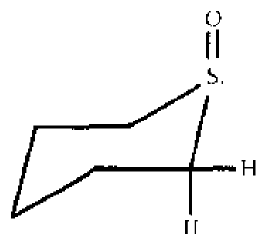
参考文献[19—21]对耦合常数与立体化学的关系有较好的总结。

1. 同核耦合常数

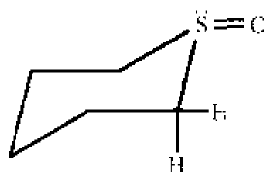
虽然^{13}C-^{13}C之间的同核耦合常数也反映立体化学信息[19]，但 $J_{c\text{-}c}$ 的测定是复杂的（如INADEQUATE），或需作同位素标记，因此我们在这里的讨论仅限于 $J_{H\text{-}H}$。

1）同碳（二氢）耦合（geminal coupling）常数^{2}J

下述例子反映了^{2}J 与立体化学的关系。在化合物(C10-14)eq中，S的孤对电子与邻碳直立氢的键平行，其^{2}J 较(C10-14)ax更“正”一些(从绝对值看是更小一点)。

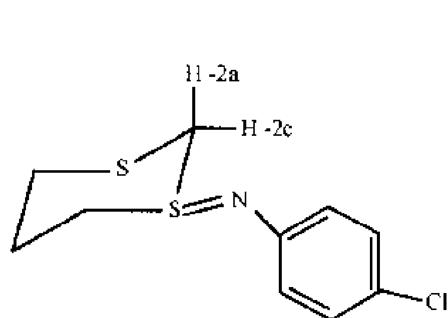


$^{2}J = -13.7$Hz
(C10-14) ax

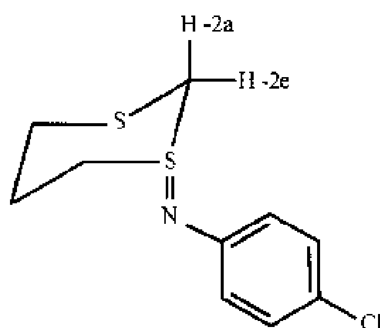


$^{2}J = -11.7$Hz
(C10-14) eq

(C10-15) 两个异构体与之类似



$^2J = \quad 13.6\text{Hz}$
(C10-15) ax



$^2J = -12.6\text{Hz}$
(C10-15) eq

肽链中氨基酸残基的构象由 ϕ、ψ、χ_1 和 ω 这四个扭曲角决定，如图 10.4 所示。

扭曲角 ψ 和 C-α 上两个 H（如果该残基 C-α 上有两个氢的话）的 ^2J 相关。不少人研究过含甘氨酸或 N-甲基甘氨酸（sarcosine）残基的肽，测量该残基中的 $^2J_{\text{HCH}}$，并与 X 射线衍射数据相比较。总结表明 ψ 为 90°时，^2J 值最大（^2J 符号为负，从绝对值来看是最小）。ψ 为 0°或 180°时 ^2J 值最小（其绝对值最大）。最大最小差值约 6Hz[20]

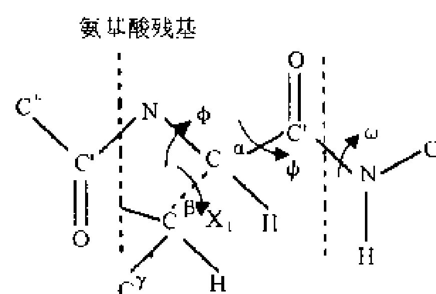


图 10.4　肽链中氨基酸残基的构象

2）邻位耦合（vicinal coupling）常数 ^3J

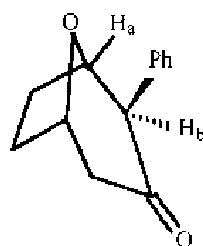
从前面氢谱的讨论可知，^3J 是最重要的耦合常数。

一般讲，在以核磁共振法测定构型、构象时常常先想到 NOE，但对大分子而言，NOE 的结果有可能得到非单一解，此时测定 J 的数值就更有意义。

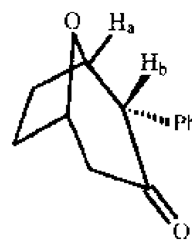
本书在 2.2.3 中已阐述了 Karplus 方程。由 ^3J 数值的测量，可得到相应的二面角的大小，因而可得到立体化学的信息。在那里我们也讨论了 Karplus 方程在立体化学上的若干应用，此处再作一定的补充。

由于六员环的 J_{aa} 与 J_{ae}、J_{ee} 有较大的差别，因此由 H-1 和 H-2 耦合常数的测量可推出 C-1 原子上取代基的方位。

再如某未知物可能是下列二结构式中的一个：



(C10-16)



(C10-17)

在（C10-16）中，含 H_a 与 H_b 的二面角约为 90°，因此 J_{ab} 应近于零。在（C10-17）中，含 H_a 与 H_b 的二面角约为 45°，实测的 J_{ab} 为 4Hz，因而可判断未知物为（C10-17）。

氨基酸分子的 Newman 投影式如图 10.5 所示，有三种构象：Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ。

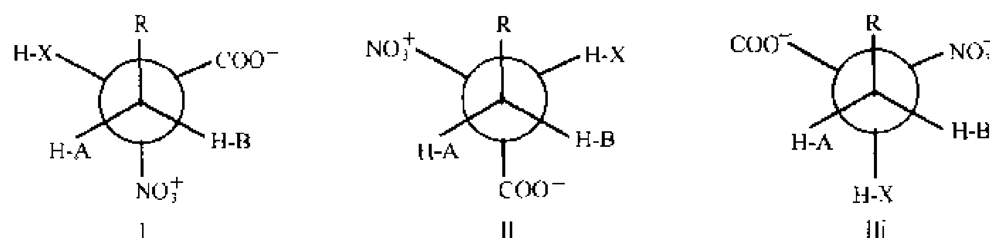


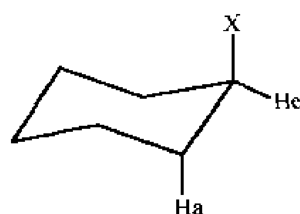
图 10.5 氨基酸分子的三种构象

图 10.5 中书写 H—A， H—B 和 H—X 是为了标注三个氢原子。对于苯内氨酸而言，当已知 H—C—C—H 的二面角为 60°时，^3J（H，H）$_g$（意味着 gauch 时的 ^3J）为 2.6Hz；当 H—C—C—H 的二面角为 180°时，^3J（H，H）$_t$（意味着反式时的 ^3J）为 13.6Hz。测出 $^3J_{H\text{-}x,H\text{-}A}$，$^3J_{H\text{-}x,H\text{-}B}$ 的数值，就可以知道三种构象存在的分数[22]。（为区分 H—A 和 H—B，需进行氘代）。

另外，结合图 10.4 可知：测定 H—N—C^α—H 的耦合常数可得 ϕ；测定 H-C^α-C^β-H 的耦合常数可得 χ_1。

二面角是影响 ^3J 的重要因素，但取代基的电负性等也影响 ^3J 的数值。值得一提的是，电负性取代基团的方位也可能影响到 ^3J 的大小。





(C10-18)
$J_{ae}\approx 5.5$Hz
X－Cl，OAc，OH 等

(C10-19)
$J_{ae}\approx 2.5$Hz
X＝Br，OAc，OH 等

当 X 处于平伏键时，J_{ae} 较 X 处于直立键时大一倍还多。

3）长程耦合常数

由于在一般情况下，长程耦合的数值很小，因而用以确定构型、构象不力。有在特殊情况下用长程耦合（使峰的半高宽加大）来确定构象的例子[7]。

2. 异核耦合常数

异核耦合常数包括碳-氢、氮-氢、磷-氢等之间的耦合常数。作为有机化合物骨架的碳原子自然是最重要的，因此我们著重讨论碳-氢之间的耦合常数。

1）$^1J_{CH}$

$^1J_{CH}$ 的数值较大（参阅 3.3.1），很容易测定。

$^1J_{CH}$与立体化学的关系很显著的一个例子是确定糖苷（glucoside）的异头（anomeric）异构体，如确定是 α-吡喃糖（取代基在 C-1 的直立键方向）和 β-吡喃糖（取代基在 C-1 的平伏键方向）。

$^1J_{C\text{-}1,H\text{-}eq}$的值约为 170Hz。$^1J_{C\text{-}1,H\text{-}ax}$的值约为 160Hz。即$^1J_{C\text{-}1,H\text{-}eq}$比$^1J_{C\text{-}1,H\text{-}ax}$约大 10Hz。当有别的取代时，这两个$^1J_{CH}$的数值都会发生变化，但差值仍维持约 10Hz。因此从$^1J_{CH}$可以确定是哪一种糖头异构体，这样的结果进一步延伸到含氮或氧的其它六员杂环，连接杂原子的碳原子仍有类似的结果。这方面有大量的文献参考，文献[23]是一例。

$^1J_{CH}$也可用于蛋白质构象的研究。对于伸展的（extended）β-折叠，$^1J_{C\alpha H\alpha}$有一个相对较小的平均值：140.5±1.8Hz；而 α-螺旋则有一较大的平均值：146.5±1.8Hz[16]。

2) $^2J_{CH}$

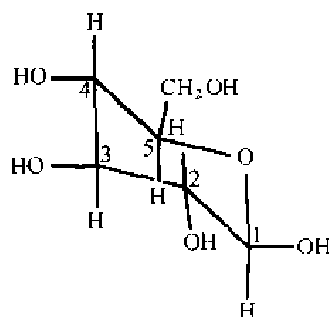
所讨论的^{13}C核和^1H核同连于另一碳原子，^{13}C核和^1H核相距两根化学链，因此亦称 geminal 耦合。

与由^1J确定糖头异构体类似，$^2J_{CH}$也提供重要信息。研究发现当 O—C—C—H 中的 O与 H 构成“反式”（图 10.6a）时，$^2J_{C—C—H}$为正值。当 O—C—C—H 中 O 与 H 构成“顺式”，$^2J_{C—C—H}$是负值。

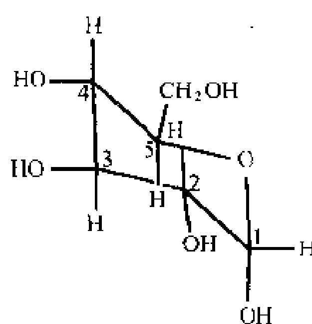


图 10.6 $^2J_{C—C—H}$有两种符号，正值（a）和负值（b）

因而$^2J_{CH}$也可以确定是何种糖头异构体。以下述两化合物（C10-20，21）为例。



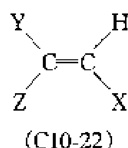
(C10-20)



(C10-21)

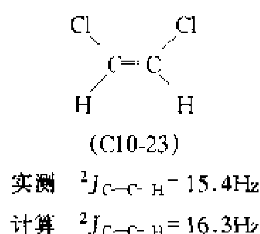
在（C10-20）中，C-1 上的 OH 和 H-2 处于 C-1—C-2 的同侧，与图 10.6（b）相对应，^2J（C-1，H-2）为 −5.7Hz；（C10-21）中的 ^2J（C-1，H-2）则和图 10.6（a）相对应，^2J（C-1，H-2）小于 1Hz，但为正值[19]。

基于大量的研究，对于取代的乙烯（C10-22）总结了^2J（C-1，H）的数值。



(C10-22)

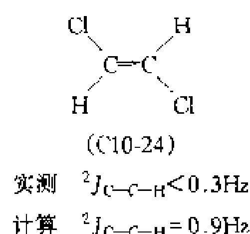
在一定的 X，Y，Z 的取代基的存在下，有一确定的^2J（C-1，H）值，从一整套数据可分析出其$^2J_{CH}$有加和性。计算的^2J 与实测值较为接近[19]。



(C10-23)

实测 $^2J_{C-C-H}=15.4Hz$

计算 $^2J_{C-C-H}=16.3Hz$



(C10-24)

实测 $^2J_{C-C-H}<0.3Hz$

计算 $^2J_{C-C-H}=0.9Hz$

因此由$^2J_{C-C-H}$可以知晓取代乙烯的构型。

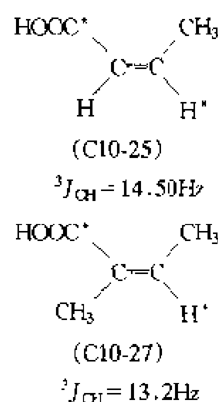
3) $^3J_{CH}$

氢-氢的^3J 有 Karplus 方程。自然地，人们就要寻求碳-氢之间的^3J 是否有类似的方程。无论从理论计算还是从实验测定（X 射线单晶衍射测定二面角，核磁共振测定$^3J_{CH}$）都得到了肯定的结论：碳-氢之间的^3J 仍可用 Karplus 方程来描述。当然有关常数是不同的。

或由理论计算，或由实验测定，针对不同的结构，有相应的 Karplus 方程的系数，例如对于丙烷体系，理论计算有：

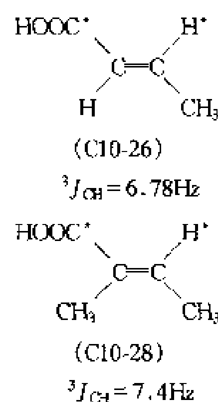
$$^3J_{CH}=4.26-1.00\cos\theta+3.56\cos2\theta$$

虽然$^3J_{CH}$的测定比$^3J_{HH}$要困难，但由$^3J_{CH}$来得到构型、构象信息是可取的，因为从化合物的结构来看，有时不存在跨越三根键的两个氢，但确有跨越三根键的碳和氢原子。下列两对例子说明了$^3J_{CH}$在确定取代双键构型的作用，有关的碳、氢原子用“*”号标注出。



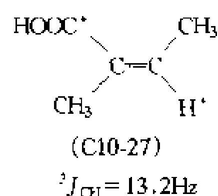
(C10-25)

$^3J_{CH}=14.50Hz$



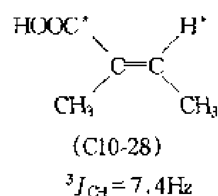
(C10-26)

$^3J_{CH}=6.78Hz$



(C10-27)

$^3J_{CH}=13.2Hz$



(C10-28)

$^3J_{CH}=7.4Hz$

我们再回到图 10.5，即讨论氨基酸分子的三种构象。与前面的讨论完全类似，当已知^3J（C，H$)_g=1.3Hz$、^3J（C，H$)_t=9.8Hz$，测出^3J（C，H-A）和^3J（C，H-B）之后即可得到三种构象的分数。由^3J（C，H）所得的结果和^3J（H，H）所得的结果基本吻合[22]。

4）其它异核的^3J

除测定^3J（C，H）之外，尚可见^3J（N，H），^3J（N，C）的测定，其主要目的均是用于蛋白质分子的立体化学研究。在作这样的研究时，一般均需应用富集^{15}N 的样品[24]。

3. 耦合常数的获得

耦合常数的获得有多种途径，以测定耦合常数为标题的研究论文就在100篇以上。简单的情况下，耦合常数可从通常的一维谱直接读取。

二维核磁共振谱的产生和发展，为测定各种耦合常数提供了多种途径。要作完全的归纳是困难的，也是会很快被突破的。下面仅举一些例子加以说明。

二维 J 分辨谱可以得到精确的 J 值。当然，对于同核 J 分辨谱而言，仅对弱耦合体系适用（强耦合体系峰组复杂，不能直接读出 J 值）。

相敏位移相关谱能较好的显示 J 值。但当数字分辨不够时有可能遇见困难，当正峰和负峰相互局部交盖时更是如此。

为克服这个缺点，E.COSY（Exclusive COSY）[25]应用较多。E.COSY 由 DQF-COSY（双量子滤波 COSY）以及 TQF-COSY（三量子滤波 COSY）加权相加而得，交叉峰的精细结构简化，因而易于读取耦合常数。

以上所述例子是从峰形的角度来测出氢、氢之间的耦合常数的。

由于位移相关类二维谱交叉峰的强度和耦合常数 J 有关（参阅附录 1），因此可从交叉峰的强度来求 J，如从 TOCSY 交叉峰的强度，用叠代返回计算法（iterative back-calculation）得到 J[26]。

如要测量异核和氢核之间的耦合常数，譬如 $^3J_{CH}$，由于对 ^{13}C 进行采样灵敏度低，因而比较好的方式为反转（inverse）检出氢核，这方面也有很多论文，文献[27]是一例。

为获得异核耦合常数，创立了很多新的脉冲序列。这里我们仅介绍一个用 C-13 的选择性激发来测量长程 ^1H-^{13}C 耦合常数的例子[28]。

在该脉冲序列中，选择性的90°脉冲仅激发某种所感兴趣的 C-13 核。从这个选择性脉冲到检测 ^1H 的90°脉冲的中点应用一个 BIRD 脉冲（参阅 4.1.4），使该碳原子的化学位移和 ^1J 耦合重聚焦，长程耦合则未被去耦，因而在对氢核进行采样所得的"一维"谱中，得到表示长程耦合的峰的分裂，从而得到 ^1H-^{13}C 长程耦合常数。

如需测定碳和异核之间的耦合常数，如 $^3J_{CN}$，前已叙述，需采用富集了 ^{13}C 和 ^{15}N 的样品。

10.1.3 NOE

虽然 NOE 在50年代中期即被发现，但直到1965年，它才被 Anet 和 Bourn 首次在化学上应用[29]。六年后，NOE 的第一本专著问世[30]。1989年出版了 NOE 的第二部专著[4]。关于 NOE 的文献，大量、广泛地分布在有关刊物之中。

在以核磁共振法来研究立体化学时，NOE 常比化学位移 δ 和耦合常数 J 更具优越性。Brakta 等人的工作[31]是一个很好的例子。为了研究吡喃葡萄糖苷（glucopyranoside）和呋喃葡萄糖苷（glucofuranoside）的异头（anomeric）异构体，他们合成了33种葡萄糖苷（其中大多数具有 α-，β-两种糖头异构体），系统研究了 ^1H-^{13}C 耦合常数和 NOE。结论为 NOE 是最可靠的。后面我们将再具体论述。

关于 NOE 的应用，下列诸点是应注意的。

①为测定 NOE，需对样品的核磁谱图有准确的指认。最常用的是同核 NOE，故需

指认好氢谱。也可研究异核 NOE，此时需对异核的谱图另指认好。总的讲，指认可由位移相关谱类的二维谱来完成。当然，在一些情况下 NOE 是指认的有力工具。

②NOE 的测定有一维谱和二维谱两大类。一维谱是作 NOE 的差谱。先作常规的氢谱，存起来。再预先照射某选定的峰组，使之上、下两能级粒子数相等，在这样前提下再测氢谱。两张氢谱相减，若无 NOE 作用的，则是一水平线。若强度有变化（出现正峰或负峰）就说明有 NOE 作用。这样作的优点是灵敏度较高。比较容易得到好的 NOE 结果。当然此时预辐照的选择就很关键。二维谱的方式即测 NOESY 或 ROESY（参阅 4.7）。在 NOE 类的二维谱中，核组间的 NOE 全部能观察到，是非选择性的。但缺点有下列三点：一是灵敏度较差，不如 NOE 差谱。二是作 NOE 类二维谱不像作其它二维谱，混合时间（mixing time）若选不好效果就不好。三是可能有假峰（artifacts）。具体是采用一维方式还是采用二维方式，和体系的具体情况有关。

③NOE 的具体数值除和研究的分子密切相关之外，也和仪器（工作频率）、实验条件等有关，因而准确性和相互可比性不够好，这是需要注意的。

④NOE 信息的价值与两个相关的磁性核跨越的化学键的数目有关。当两核越是跨越了多根化学键还显示 NOE 时，这越能排除相当多的（构型、构象）可能性，因而提供较重要的立体化学信息。

⑤在应用 NOE 时，常有某些预定的分子模型，根据 NOE 的结果可以从中作出明确的抉择。

⑥NOE 最适合应用于刚性分子，在这样情况下，核组之间具有确定的距离。根据 NOE 可以得到分子的立体化学信息。

⑦若样品为柔性（flexible）分子，相对于核磁共振的时标（time scale，参阅 2.8.1），这样的分子在溶液中存在着较快的构象互变，NOE 测定的是一个平均效果，因而无法得到具体构象的信息。此时下列途径可以考虑：

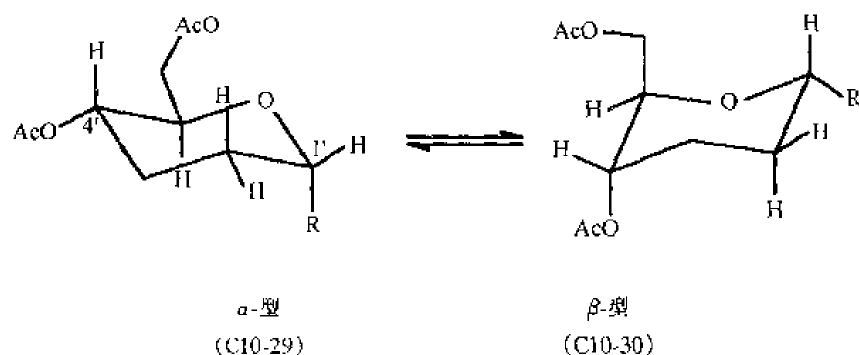
a. 作变温实验。使体系的温度降低，其变化有可能成为相对于核磁时标的慢变换过程，如果样品在溶液中有优势构象，可能得到 NOE 结果。

b. 加入使溶液变粘稠的物质，如 SDS（十二烷基磺酸钠），使构象转换的速率降低。

c. 将样品分子作化学修饰，即将其结构稍加变化以便测得 NOE。

下面我们举一些 NOE 的例子，以说明它在立体化学中的应用。

先介绍前面已提到过的 Brakta 等人的工作[31]，现仅介绍吡喃葡萄糖苷的研究，其结构为：



α-型 (C10-29)　　β-型 (C10-30)

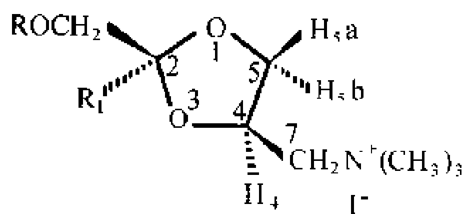
从^{1}H 化学位移来看，β-糖苷的 H-1 处于直立键，其 δ 值应较 α-糖苷的为低、较多的 α-、β-成对的异构体的确如此，但也有二者相差无几甚至个别颠倒现象，因而从总体考虑不够可靠。

从^{1}H-^{13}C 的^1J 耦合常数来看，大多数的 C-1′和 H-1′$_{eq}$的^1J 比 C-1′ 和 H-1′$_{ax}$的^1J 大，但亦有时二者近于等同，因而将其作为判别准则亦感欠妥。

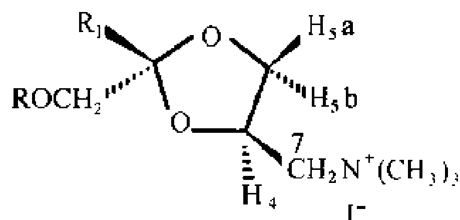
再看^3J（H，H），对 β-糖苷，H-1′ 是直立氢，因而 H-1′ 和 H-2′$_{ax}$的^3J 值较大，这对区分 α-型和 β-型似乎是很有利的。但当是 α-型时，由于取代基处于直立键，构象不稳定，存在构象相互转换，因而 H-1′ 和 H-2′$_{ax}$的^3J 值常比预期的大，所以造成区分 α-型和 β-型的困难。

采用 NOE（作 NOE 差谱），则克服了所有的不确定性。当辐照 H-1′ 时，对 β-型糖苷均可观察到 H-5′ 峰的强度变化（因二者在环同侧，空间位置相近）；反过来如为 α-糖苷，则观察不到上述现象，H-1′ 和 H-5′ 之间没有 NOE 的作用。因而 NOE 是区分 α-吡喃葡萄糖苷和 β-吡喃葡萄糖苷的最可靠方法。

下面看一对异构体[32]：



（2S，4R）
（C10-31）



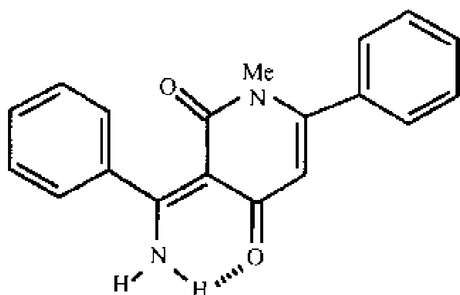
（2R，4R）
（C10-32）

仍然作 NOE 差谱，当辐照 ROC$\dot{H}_2$— 时，一个异构体在 H-4 和 H-5b 观察到 NOE。对另一个异构体，仍辐照该 —CH_2— ，结果观察到 H-5a 和 H-7b 有 NOE。由此结果，清楚地说明前者是（C10-32），后者是（C10-31）。

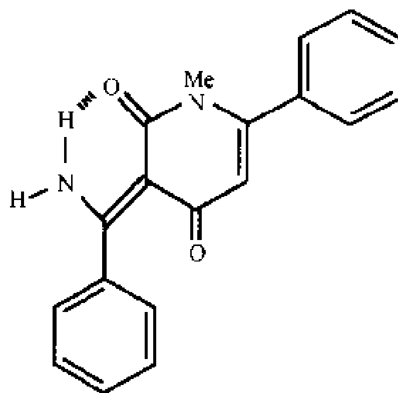
类似的同核 NOE 的研究很多，见了上面两个例子之后，其它可以类推。

前面已讲，也可以测定异核间的 NOE ，在一些特定场合是很有用的。

下面一对异构体需要区分：



（C10-33）



（C10-34）

—NH_2 总和一个羰基距离相近，形成氢键，而两个羰基的 δ 值又是可区分的，因此辐照胺基的氢，观察哪个羰基碳有 NOE 即可区分这两个异构体。

以上所述同核（氢-氢之间）或异核 NOE 都仅是从“定性”的角度应用 NOE，即根据 NOE，找出哪些核对之间的空间距离较近，较多地著重于异构体的区分、判断。NOE 的功效不仅于此：从 NOE 的定量数据，通过一定的计算可以求得有关核对之间的距离

这样的工作一般由 NOESY 类二维谱来作。二维谱是指（两个）变量为两个频率的谱图，它是一个三维图形，只是采用等高线等方法把它用两维平面表现出来。计算二维谱的峰的强度，其本质就是计算峰的体积，即对体积积分。早已有较简便的计算方法[33]，现通常由软件计算。

由 NOE 的定量数据进行核对之间距离的计算，较多地应用下述两种方法。

第一种方法[34,35] 为采用从短到长的几个混合时间，分别测定 NOESY，由此可得到混合时间对 NOESY 交叉峰强度的曲线。由该曲线的初始斜率，可以算出有关核对的交叉弛豫速率如：σ_{ij}、σ_{kl}。如以 r_{ij}、r_{kl}表示有关核对（i 和 j；k 和 l）之间的距离，有

$$r_{ij}/r_{kl} = (\sigma_{ij}/\sigma_{kl})^{1/6} \tag{10.1}$$

若已知一个 r，则可由（10.1）式算出其他的 r。通常选同碳二氢的距离 0.178nm 作为参照。

为简化起见，可只测一个混合时间的 NOESY，将交叉峰积分，按其值分为强、中、弱三类，与之对应的距离上限分别为 0.27，0.33 和 0.50nm[36]。

第二种方法为测出 NOESY 谱中所有交叉峰和对角线峰的强度，构成完整的 NOESY 峰强度矩阵，该方法称为全弛豫矩阵分析（complete relaxation matrix analysis）[37]。此方法比较精确，但条件也比较苛刻，因此应用于相对简单的体系。

从 NOE 得到的若干原子核之间的距离，作为分子动力学（molecular dynamics，MD）的重要限制条件，经计算可以得到分子的确切构象。有兴趣的读者，可阅读文献[34,38]。

用核磁共振方法来研究蛋白质分子在溶液中的构象更有其优点。一方面由于蛋白质分子难于制备单晶，因而所测的 X 射线单晶衍射的数据有限。另一方面，在单晶中的构象和它在溶液中的构象还可能存在差别。核磁共振法测定的是在溶液中的构象。蛋白质分子还和有机小分子不同，后者有可能在溶液中没有一个稳定的构象。而蛋白质分子一般有稳定的二级结构。因此用核磁共振法来研究蛋白质分子在溶液中的构象是很合适，也是很重要的。

Wüthrich 对蛋白质和核酸的核磁共振研究作出了很大的贡献，特别是前者。对这方面有兴趣的读者，可阅读他的专著[39]。

随着三维及更高维的核磁共振谱的发展，谱峰的分辨率不断提高，核磁共振波谱仪频率的不断增高，使测定的信噪比不断改善（其同时也提高分辨率）。目前已能用核磁共振方法研究分子量在 40000Da 左右的生物大分子体系。特殊情况下已达 64KDa[40]。用核磁共振法来研究蛋白质分子在溶液中的二级结构将显示越来越大的优越性。

10.2 质 谱 法

自从 60 年代以来，有机质谱学家就致力于用质谱法来解决立体化学问题。由本书

第五章可知，质谱法较之于其它谱学方法有无可比拟的高灵敏度，因此当样品量极微又需要解决立体化学的问题时，仅能寄希望于质谱法。

当然，从总体上看在解决立体化学问题时质谱法赶不上核磁共振法，后者的手段多，适用面广，常常可以得出结论。但是对于多类的有机化合物，质谱法对立体化学的研究也是行之有效的。文献［6］有全面的综述。

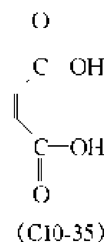
由于本章讨论的是以谱学方法来研究有机化合物的构型、构象，因此在这里按电子轰击电离 EI 源、软电离方法和反应质谱（reaction mass spectrometry，RMS）进行讨论。把一些较为突出的结果作为例子列出。

10.2.1 利用电子轰击电离源

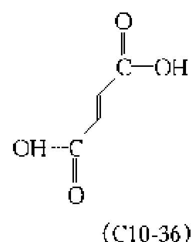
电子轰击电离源是有机质谱应用最早也是使用最普遍的电离方法，因此我们从它开始讨论。

在不少的场合，使用 EI，不同构型的有机化合物有可能因分子离子的碎化过程不同或几条碎化途径的偏重不同因而呈现某些离子丰度的不同，从而能加以区分。马来酸（maleic acid，C10-35），富马酸（fumaric acid，C10-36）及其衍生物是很好的例子。

马来酸中，两个羧基空间距离相近，有利于一个羧基上氢原子的转移，因而易于发生失去 CO_2 分子的反应。这使得其分子离子峰的强度大大降低，而 M^+-44（m/z72）则成为基峰。与此相反，富马酸则有相当强的分子离子峰，M^+-44 的峰弱，M^+-18（失水）是它的一个重要特征[41]。

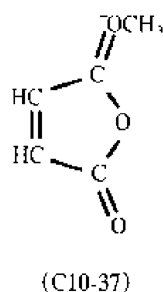


（C10-35）



（C10-36）

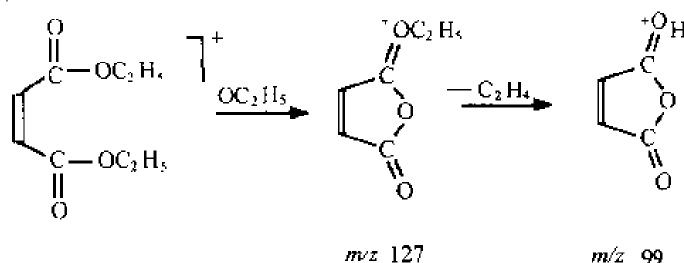
这两种酸的二甲酯的质谱也显示很大的差别[42]。富马酸二甲酯分子离子峰的相对强度（4.7%）强于马来酸二甲酯（1.2%）。分别检测由分子离子所产生的亚稳离子，二者具有更大的差别。马来酸二甲酯的分子离子生成 m/z113 的离子，富马酸二甲酯的分子离子则生成 m/z114 和 85 的离子。m/z 113 的相对强度，马来酸二甲酯为 100%，而富马酸二甲酯为 0%。估计马来酸二甲酯生成了下述结构的离子，而富马酸二甲酯则无对应的结构。



（C10-37）

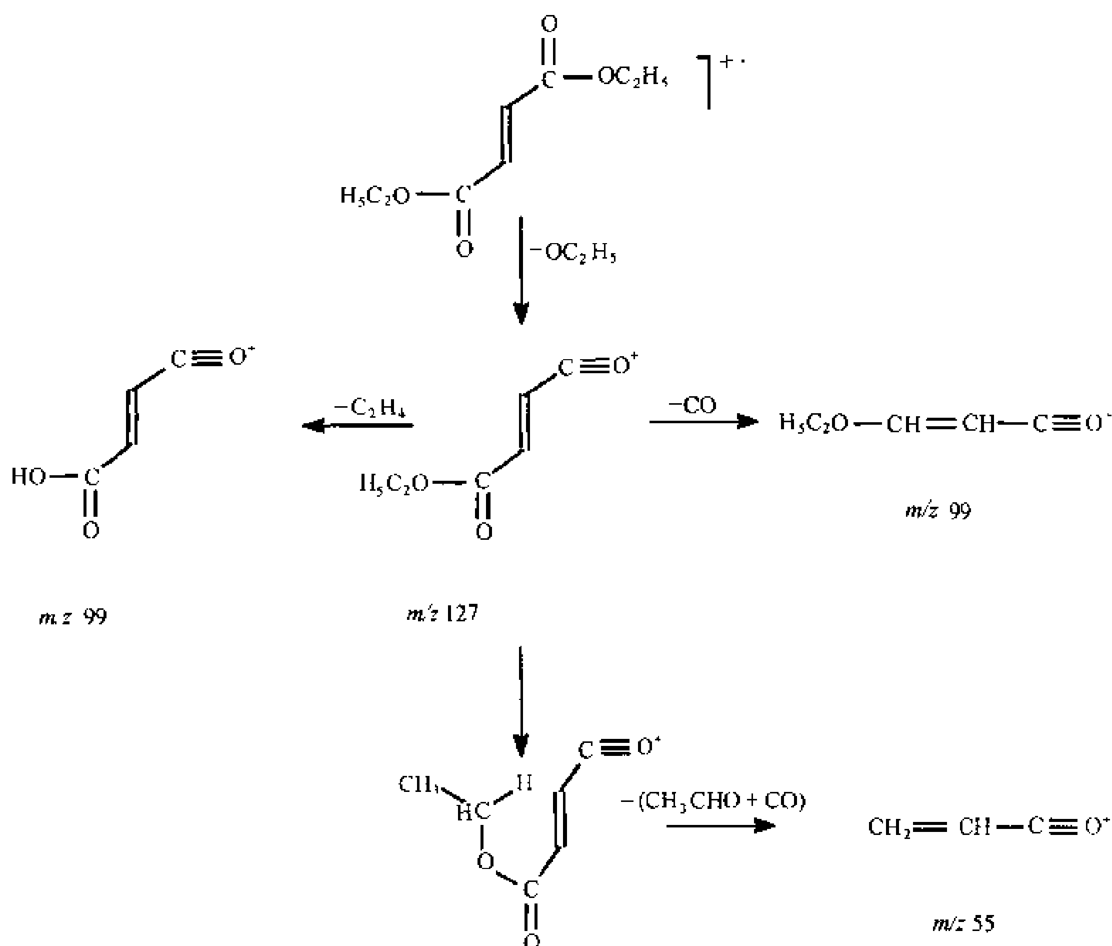
马来酸二乙酯和富马酸二乙酯的 EI 谱较其二甲酯有更大的差别[42]。马来酸二乙酯的基峰是 m/z 99，而富马酸二乙酯的基峰是 m/z127。此外尚有一些峰的强度差异较大。

马来酸二乙酯的基峰，m/z99 经精密质量的测定知其组成为 $[C_4H_3O_3]^+$。由两种同位素标记化合物（以 C_2D_5—,CD_3CH_2—取代 C_2H_5—）的质谱推测其反应机理可能为：



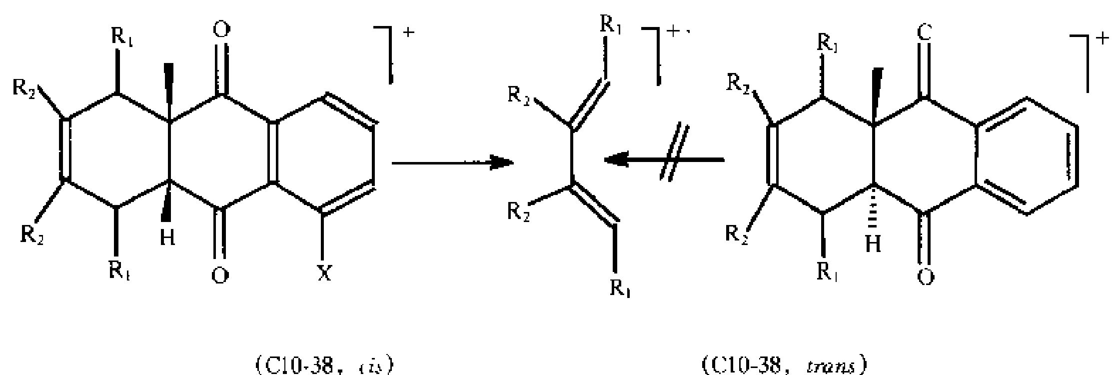
由亚稳离子的研究，m/z127 到 m/z99 的亚稳离子的峰型是单纯的高斯型，说明该反应途径的唯一性。

对富马酸二乙酯来说，虽然也有相应于 m/z127 到 m/z99 的亚稳离子峰，但其峰型为高斯型和平顶型的组合。再经两种相应的氘代标记化合物（同马来酸二乙酯）的质谱及离子精密质量的测定。推测富马酸二乙酯的碎裂有如下的反应机理：



即富马酸二乙酯的质谱峰 m/z99 是由两种离子（各具有其元素组成和结构）组成的。

在 RDA 碎裂过程（参阅 6.2.3）中，立体化学因素可能起重要作用。例如化合物（C10-38，*cis*）可产生 RDA 碎裂。而其异构体（C10-38，*trans*），邻接环已烯的二氢为反式，则不发生 RDA 碎裂。由于这个原因，前者的分子离子峰较弱（因易于经 RDA 碎裂），后者分子离子峰则较强[6]。



（C10-38，*cis*）　　（C10-38，*trans*）

在有机质谱中，单萜类化合物是一类特殊的化合物。结构上有很大差异的两种化合物可能具有相似的质谱。但在另一方面，构型不同的异构体也可能在 EI 谱（使用 70eV 或低能量的 20eV）中得到区分[43]。



（C10-39，*cis*）　　（C10-39，*trans*）

对比这两种异构体的质谱，（C10-39，*trans*）具有特征离子 m/z84 和 m/z109。在低能电离（20eV）时，（C10-39，*trans*）的 $M^{+\cdot}$峰（m/z152）及 $M^{+\cdot}-H_2O$（m/z 134）较（C10-39，*cis*）强度大不少。对比下列两种异构体：



（C10-40，*cis*）　　（C10-40，*trans*）

二者具有不同的基峰：（C10-40，*cis*）的基峰为 m/z139，（C10-40，*trans*）的基峰为 m/z69[43]。

再考虑：



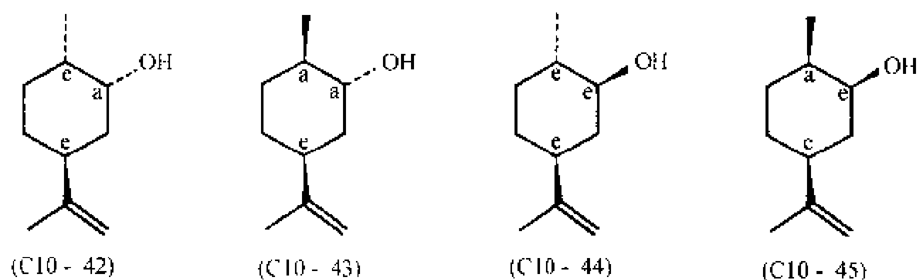
（C10-41，*cis*）　　　　　　（C10-41，*trans*）

对这两种化合物来说，三种重要的离子为 $M^{+\cdot}$（m/z 136），$M^{+\cdot}-CH_3$（m/z 121）和 m/z93（这是单萜类化合物极常见的离子）。70eV 质谱中，（C10-41，*cis*）的基峰为 m/z 121，而（C10-41，*trans*）的基峰为 m/z 93，且 $M^{+\cdot}$峰的相对强度较低。当降低电子能量到 12 eV 时，二者的 $M^{+\cdot}$峰的均成基峰，此时（C10-41，*trans*）的 m/z 80 的峰较强[44]。

10.2.2 用软电离技术

从上面 EI 谱的讨论可知，当降低电子的能量（如从 70eV 降到 20eV 以下）时，立体化学异构体的质谱的差别增大。因此我们可以设想，当以软电离取代 EI 时，能获得更多的立体化学信息，事实的确如此。由于软电离中 CI 的历史最长，因此用 CI 来获得立体化学信息的例子占主要比例。采用其它软电离的有关文献相对少得多，文献[45]是利用 FAB 的一例。

下面以单萜氧化物为例，说明 CI 质谱在区分立体化学异构体中的应用[46]。



（C10-42）　（C10-43）　（C10-44）　（C10-45）

对比这四个异构体的 NICI-CID 质谱（负离子化学电离，再进行碰撞诱导裂解，检测其子离子）。羟基在直立键位置的异构体（C10-42，C10-43）以 m/z 135，m/z 83 为特征。羟基在平伏键的异构体（C10-44，C10-45）则以 m/z133、109、41 为特征。

固定羟基位置，对比其邻位甲基的立体异构体（C10-42 与 C10-43，C10-44 与 C10-

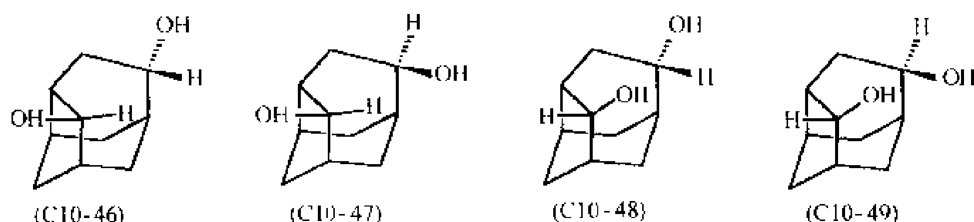
45)，质谱的差别则甚少。

这个结果是可以理解的，因为羟基是决定其分子离子碎化的决定性基团，因而对质谱起着较重要的作用。

前面已介绍过的（C10-39 *cis*，*trans*），NICI-CID的结果比EI谱有着更大的差别。

与马来酸和富马酸的衍生物的碎裂情况有些相似，1，4-顺式二取代的环己烷二酯（两个酯基团空间距离近）在化学电离时能产生失去醇的产物，而1，4-反式二取代物则无该反应发生[47]。

下面我们介绍用化学电离源质谱区分金刚烷（adamanatane）衍生物异构体的例子[48]。四个异构体不仅能相互区分而且可以从结构相关的角度予以解析。



采用EI，这四个异构体不能相互区分。采用异丁烷为反应气作CI，则得到满意的结果，如下所示：

m/z	结构	C10-46	C10-47	C10-48	C10-49
133	$[M-OH-H_2O]^+$	18.4	8.1	4.2	3.6
151	$[M-OH]^+$	49.7	69.4	67.0	15.1
167	$[M-H]^+$	1.7	4.8	7.5	18.3
169	$[M+H]^+$	2.4	3.2	4.7	50.8
207	$[M+C_4H_9-H_2O]^+$	13.4	5.4	2.1	1.5
225	$[M+C_4H_9]^+$	3.8	1.1	3.0	1.0

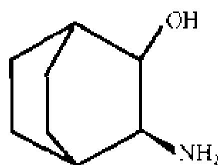
从上列数据可知，这四个异构体完全可以相互区别开。其中，（C10-49）最为突出，因它的 $[M+H]^+$ 和 $[M-H]^+$ 比其余三个异构体高得多，特别是前者。其原因为在这四个异构体中，仅仅（C10-49）可在分子内形成直线型的 $O—H^+—O$ 的质子桥。因而 $[M+H]^+$ 有高度的稳定性。$[M-H]^+$ 的丰度高也可解释。

从 $[M-H]^+$ 的特别低的丰度可以把（C10-46）与另外三个异构体相区别。这一类的化合物可能从羟基的 α-位失氢，而（C10-46）中这样的两处 α-氢处于分子骨架的空腔而受到保护，因而它的 $[M-H]^+$ 丰度最低。

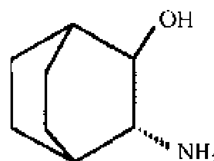
从 *m/z*151的高丰度可使（C10-47）和（C10-48）与其余两个异构体相区别开来。而从 $[M-H]^+$ 等峰，也可作到（C10-47）和（C10-48）的相互区分。

下面再补充一对 β-氨基醇（β-amino alcohol）的立体异构体的例子[49]。

仍用异丁烷作反应气。以上两种异构体产生的 $[M+H-H_2O]^+$ 离子丰度有明显的差别。在（C10-51）中，两个基团相距较远，$[M+H-H_2O]^+$ 离子的相对丰度是4.5%；但在（C10-50 中），因两基团相距近，在进行失水反应的同时，有羟基上的氢往氨基上转移的竞争反应，因而 $[M+H-H_2O]^+$ 离子的相对丰度降到0.5%。



(C10-50)



(C10-51)

10.2.3 反应质谱

自80年代中期开始，陈耀祖、Winkler、Nikolaev等几个研究组在用质谱鉴别立体化学异构体上取得了较大的进展，提出了反应质谱（reaction mass spectrometry，RMS）或立体选择性反应质谱（stereoselective reaction mass spectrometry）的概念，把质谱在立体化学上的应用提高到一个新的高度。

关于反应质谱的定义，目前存在着一些差别。现用陈耀祖等人的定义[50]：反应质谱是一种技术：将一种反应剂导入离子源（可以是CI，EI，FAB等），在离子源中反应剂和样品通过立体选择性的离子-分子反应生成某些特征性的离子，从这些离子的相对丰度，可得到关于样品分子的立体化学信息。

虽然反应质谱与软电离技术密切相关，但反应质谱应用反应剂，而且取得了较好的成果，因而本书将它列为新的一小节。

研究反应质谱基于下列考虑：在凝聚相中存在着立体选择性反应，因而可以探讨这些反应是否可以在气相中进行并用质谱把它反映出来。

作为反应剂，常为绝对构型已知的手性化合物。但也可以是具有前手性的化合物[51]。

下面介绍几个较典型的例子。

1）确定麻黄定（ephedrine），伪麻黄定（pseudoephedrine）等六个不对称的二级醇的绝对构型[52]

以 *R*-和 *S*-1-苯基丁酸酐（*S*-1-phenylbutyric anhydride）为反应剂，用异丁烷为反应气的化学电离源测定其质谱。每一种二级醇都分别与 *R*-和 *S*-1-苯基丁酸酐反应，生成特征性的酯离子 $[M_s+M_r+H-C_6H_5CH\,Et\,CO_2H]^+$。其中 M_s 表示样品分子，M_r 表示反应剂分子。当样品分子的构型与反应剂分子的构型相同时，该离子的丰度较高。二者的构型不同则该离子的丰度较低。以该离子的丰度定义为B，再定义 $[M_s+H]^+$ 为A，$r=B/A$ 则是生成特征性的酯离子的能力的一个量度。对 r 加注脚标：r_R 表示反应剂构型为 *R* 时的 r 值；r_S 表示反应剂构型为 *S* 型的 r 值。若样品构型为 *R*（如麻黄定），r_R/r_S 大于1。若样品构型为 *S*（如伪麻黄定）r_R/r_S 则小于1。用这样的规则，如样品构型未知，分别用 *R*-、*S*-的反应剂在化学电离源作反应质谱，测出 r_R 和 r_S，由其比值则可确定样品分子的构型。

2）α-氨基酸构型的确定[50]

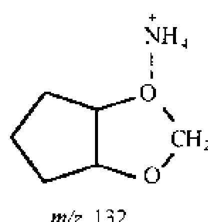
仍是采用异丁烷为反应气的化学电离源

用 *R*-和 *S*-苯乙醇酸（mandelic acid）作反应剂，考察特征离子 $[M_s+M_r+H-$

18][4]；用 R-和 S-2-甲基丁酸作反应剂，考察特征离子 $[M_s+M_r+H]^+$；或用 R-和 S-α-苯基乙胺（phenylethylamine）作反应剂，考察特征离子 $[M_s+M_r+H]^+$，都得到了与前面所述的不对称二级醇相似的结果：若样品分子与反应剂分子构型相同，生成的特征离子丰度较高；若二者构型不同则特征离子丰度较低。

3）区分顺式 1，2-环戊二醇和反式 1，2-环戊二醇[51]

在甲烷为反应气的化学电离源中加入反应剂二氯甲烷，并用少量的氨作催化剂（氨系由碳酸铵原位分解产生）。样品分子生成的特征性加合离子为 $[MNH_4+CH_2Cl_2-2HCl]^+$，m/z 132，很可能的结构为：



（C10-52）

顺式 1，2-环戊二醇的加合离子丰度比反式的高得多。这是因为反式加合离子环张力太大的缘故。

用此同样条件也可以区分顺式 1，2-环己二醇和其反式异构体。但由于六员环的椅式构象有较大的易变性，因此效果不如五员环二醇。此时必须比较 $[MNH_4+CH_2Cl_2-2HCl]^+$ 与 $[MNH_4]^+$ 的丰度比方可。

用此条件也区分了若干单糖的异构体。

4）确定非对称二级醇的绝对构型[52]

此处研究对象与 1）中所述[51]基本相同，但样品数更大（13 个化合物）。很重大的差别在于这里是用快原子轰击（FAB）作的。反应剂为（2*R*，3*R*）-和（2*S*，3*S*）-2，3-二苯甲酰氧基丁二酸酐（2，3-dibenzoyloxy succinic anhydride）或（2*R*，3*R*）-和（2*S*，3*S*）-2，3-二乙酰氧基丁二酸酐（2，3-diacetoxy succinic anhydride）。考察的为特征的单酯离子 $[M_s+M_r+H]^+$。计算丰度比 $[M_s+M_r+H]^+/[M_s+H]^+$。其结果为：当样品构型与反应剂构型不同时，该丰度比较高；而样品构型与反应剂构型相同时，丰度比较低。需注意到此结果和 CI 的结果是相反的。

10.3 红外光谱和拉曼光谱法

分子的振动光谱，即红外光谱和拉曼光谱也可用于构型、构象的研究，但其文献相对质谱少，相对于核磁共振更是少得多，且未见系统性的总结。

利用红外光谱可以较好地区分顺、反异构体：

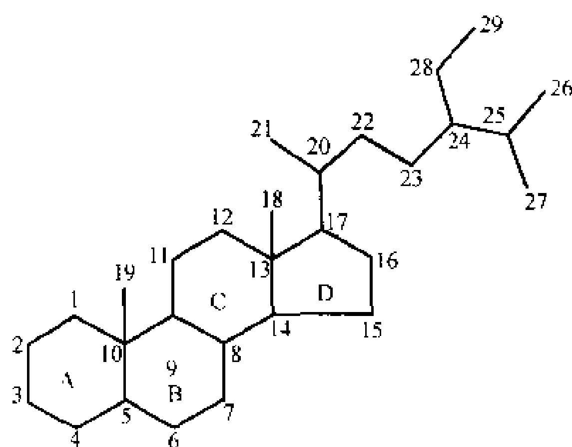
	顺式	反式
C═C 伸缩振动	~1650cm^{-1}（中等强度）	~1675cm^{-1}（弱）
C—H 变形振动	750—675cm^{-1}（中等强度）	965cm^{-1}（强）

拉曼光谱与之类似：

	顺式	反式
C═C 伸缩振动	~1655cm^{-1}	~1670cm^{-1}
C—H 变形振动	~690cm^{-1}	~970cm^{-1}

从第七章我们知道：拉曼光谱和红外光谱一样，都反映的是分子的振动频率，因此在一般情况下，同一振动在两种谱中的位置无大的差异（但强度的差别大），上述数据也是一个说明。

当甾族化合物含酮基时，酮基的红外峰位置和酮基在甾核中所处位置有关。在某些场合该吸收位置还和环接点上的氢原子的向位（是处于 α-位还是处于 β-位）有关。甾族化合物（C10-53）的骨架具有下述的编号：



(C10-53)

下列羰基谱峰数据可反映出立体化学的差别（括号内为环上氢原子向位）：

结构：	6-CO (5α-)	6-CO (5β-)
cm^{-1}：	1712—1714	1706—1708

现已有用红外光谱来确定六元环构象的数据。平伏氟代环己烷的 C—F 键吸收在 1062cm^{-1}，而直立 C—F 键吸收在 1129cm^{-1}。气态氯代环己烷中 C—Cl 平伏键的伸缩振动吸收在 742cm^{-1}，直立 C—Cl 键的吸收则在 688cm^{-1}。在红外谱中，同时显示了这两个谱峰，说明两种构象同时存在。设这两个吸收的强度分别为 I_1 和 I_2，如果知道这两种构象的摩尔吸收系数或其比值（a_1/a_2），那我们就可以求出两种构象的比例和平衡常数。

如果作红外的变温实验，即在一系列温度中测得一系列 I_1、I_2 的值，a_1 和 a_2 的比值即可计算出来，因为有式（10-2）[53]：

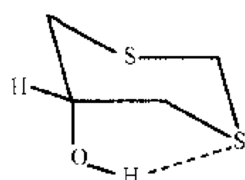
$$\ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right) + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{10-2}$$

式中除 a_1、a_2 已叙述之外，其余均为热力学中的定义

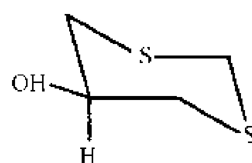
由于氢键的形成会降低红外吸收的频率，因此在一些特定的场合，也可用于异构体的区分：

	C10-54	C10-55
O—H	3520cm^{-1}	3610cm^{-1}
C—OH	~964cm^{-1}	~1060cm^{-1}

在（C10-54）中，由于形成分子内氢键，因此羟基的频率降低，C—OH 也是如此。

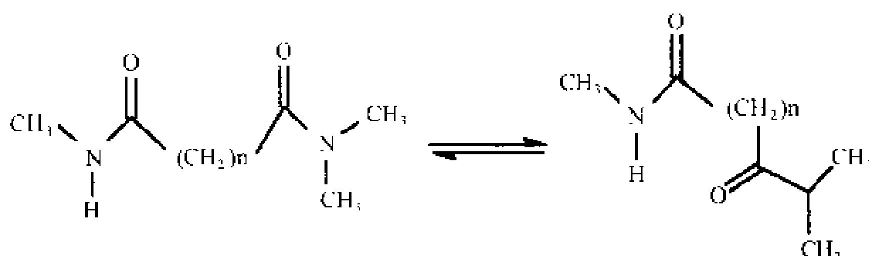


(C10-54)



(C10-55)

为研究蛋白质分子非共价作用（noncovalent interaction）对构象的影响，Gellman 等人选用了一系列二酰胺化合物作为简化的模型[54]。该二酰胺类化合物在溶液中有两种构象：一种无分子内氢键，一种有分子内氢键。



n=1-6

(C10-56)

(C10-57)

涉及氢键的研究，使用红外光谱较之于核磁共振有其优越性。因为在氢键和非氢键之间的转换相对于核磁共振的时标是一个快过程，核磁共振测定的是一个平均化的结果。而红外光谱的时标比核磁共振快几个数量级，该转换对红外光谱来讲是一个慢过程，因此红外光谱能清楚地观察到处于平衡下的氢键状态和非氢键状态。

对上述体系观察到两个吸收，一个吸收在 3450—3460cm^{-1}，峰较尖，指认为无氢键的 N—H 伸缩振动峰，另一个吸收在 3300—3330cm^{-1}，峰较宽，是存在分子内氢键时的 N—H 伸缩振动峰

当结构式中 n=1 时，具有分子内氢键的构象占优势。而 n=2—5 时，分子内无氢键的构象多些。当温度降低时，具有分子内氢键的构象比例上升，特别是 n=4 的二酰胺。

采用一定的方法，可得到构象转换的平衡常数。

多肽或蛋白质分子均含多个酰胺单元。红外光谱或拉曼光谱很适合用于研究它们在溶液中的构象。在它们的振动光谱中有9个谱峰，按波数递减的方向，命名为酰胺A、B和酰胺I至VII带。其余的谱峰较弱，归属于氨基酸支链的振动。酰胺I至III带对构象研究比较重要（特别是酰胺I带）。酰胺I带在1680—1600cm^{-1}，主要源自羰基伸缩振动的贡献。酰胺II带在1580—1480cm^{-1}，酰胺III带在1300—1230cm^{-1}。前者主要是N—H的弯曲振动，混有C—N伸缩振动；后者主要是C—N伸缩振动，混有N—H弯曲振动。这些峰对构象是敏感的，可归属到α-螺旋、平行和反平行的β-折叠、β-转角（turn）及无规环绕（random coil）等。有不少人作过这方面的研究，在这里我们引两篇论文的结果供读者参考。

Dong，Huang等人研究12种球状蛋白质（globular protein），归纳出下表[55]：

平均频率（cm^{-1}）	指认
1624.0±0.5	β-折叠
1627.0±1.0	β-折叠
1632.0±1.0	β-折叠及伸展链（extended chain）
1638.0±1.0	β-折叠
1642.0±1.0	β-折叠
1650.0±1.0	无序
1656.0±2.0	α-螺旋
1666.0±1.0	转角
1672.0±1.0	转角
1680.0±1.0	转角
1688.0±1.0	转角

Byler和Susi研究了21种球状蛋白，总结出下表[56]：

平均频率（cm^{-1}）	指认
1637	伸展链
1631	伸展链
1624	伸展链
1675	伸展链
1654	α-螺旋
1645	无序
1663	转角（turn）和弯曲（bend）
1670	转角（turn）和弯曲（bend）
1683	转角（turn）和弯曲（bend）
1688	转角（turn）和弯曲（bend）
1694	转角（turn）和弯曲（bend）

需说明的是以上二表都是对酰胺I带进行去卷积（deconvolution）或二阶导数（second-derivative）处理，以后进行曲线拟合（curve fitting）而得到的。在数学处理过程中

包含有人为的因素（如设定曲线的峰型），因而所得结果是不够确凿的。二维红外位移相关谱的出现，对这个问题提供了一条新途径。Nabet 和 Pezolet 用二维红外光谱结合 H-D 交换研究了肌红蛋白（myoglobin）的二级结构[57]。从同步相关谱和异步相关谱清晰地显示了峰的分解。应该说这是一个新的、理想的方法。这篇论文的成功之处还在于它把实施二维红外的周期性微扰推广到非周期性的微扰（H-D 交换不断往深度进行），因而扩大了二维红外的应用范围。

采用富集同位素的样品，有助于红外谱带的指认，从而获得较准确的蛋白质及肽类化合物的二级结构的信息。如 Tadesse 等人研究一个具有 25 个氨基酸残基的肽[58]，其中 5 到 9 为丙氨酸残基，占样品中丙氨酸的主体；17 到 21 则为甘氨酸残基，占样品中甘氨酸的主体。上述两段分别变成 ^{13}C 富集的，于是共有三个样品。当 5 至 9 的丙氨酸为 ^{13}C 富集的之后，原来 $1621cm^{-1}$ 的红外吸收转为 $1584cm^{-1}$ 的吸收，低频位移 $37cm^{-1}$，与 ^{12}C 到 ^{13}C 酰胺 I 带的期待值相符，这说明原 5 至 9 的丙氨酸残基吸收位置为 $1621cm^{-1}$，相应于 β-缠绕（strand）。17-21 残基则无序。

拉曼光谱对有机化合物结构的细微变化可能有清晰的反映（参阅 7.6.2），对于一些有机化合物构型构象的区分也取得了较好的结果[59]。如 α-和 β-D-葡萄糖的拉曼光谱有很大的差别：已不是某些峰的位移和强度变化，而是二者的总体外观有很大的差别。

当采用傅里叶变换振动圆二色（Fourier transform vibrational circular dichroism FT-VCD）时，立体异构体能得到很好的区分[60]，这是一条可行的途径。

10.4 仿酶模型化合物构象测定

在这里介绍仿细胞色素（cytochrome）P-450 单加氧酶（monooxygenase）模型化合物构象测定，这是我们近期的研究工作。

研究酶的重要性毋庸多言。但酶的结构异常复杂，要详细研究酶的构象和酶促反应的关系是十分困难的。因此有必要采用简单的模型分子研究其构象，并结合在仿生反应中表现出的相应催化性能，以便为探索酶的构象和功能的关系获得一定的借鉴。

细胞色素 P-450 单加氧酶一直是化学、生物化学、药物学和内分泌学等学科广泛研究的对象。它参与体内的多个生化过程。其反应中心包括金属卟啉（metalloporphyrin）。的确，人工合成的铁（III）、锰（III）等金属卟啉在单加氧反应及相关的氧化还原反应中也能表现出与细胞色素 P-450 相近的行为。因此模型化合物的一端定为金属卟啉。

另一方面，酶蛋白的少数氨基酸残基的侧链和底物有密切“接触”，因此作为酶的模型化合物需具备一个良好的疏水的结合部位，一个憎水的孔穴是理想的。从这个角度考虑，冠醚（crown ether）、环糊精（cyclodextrin）和杯芳烃（calixarene）可作为初选对象。冠醚虽然表现出许多独特性能，在仿酶催化中也具有一定的助催化作用，但更主要是用作多齿配体，不适合仿酶模型疏水空腔的要求。环糊精具有疏水空腔，是一类优良的仿酶基体，但环糊精的空腔虽可选择（常用的 α-、β-和 γ-环糊精分别具有 6、7 和 8 个吡喃葡萄糖基），但构象不可能发生变化。杯芳烃具有疏水空腔，空腔尺寸可变（可由 4、6、8 等单元组成）。它的构象也可变，以杯［4］芳烃为例，可以有锥体、部

分锥体、1，2-更迭和1，3-更迭四种构象（参阅图10.3）。作为主体分子，它对于许多客体表现出非凡的络合识别能力，用于模拟酶的尝试已显示令人鼓舞的成果。因此，P-450单加氧酶的模型化合物疏水部分选用杯芳烃。

因此，选定的细胞色素P-450单加氧酶模型化合物为金属卟啉和杯芳烃经一个柔性链连接起来的一类化合物[61]

作为这一类化合物的构象研究包括两方面：杯芳烃部份的构象；杯芳烃与卟啉环这两大环之间相对的空间位置，因而内容丰富。

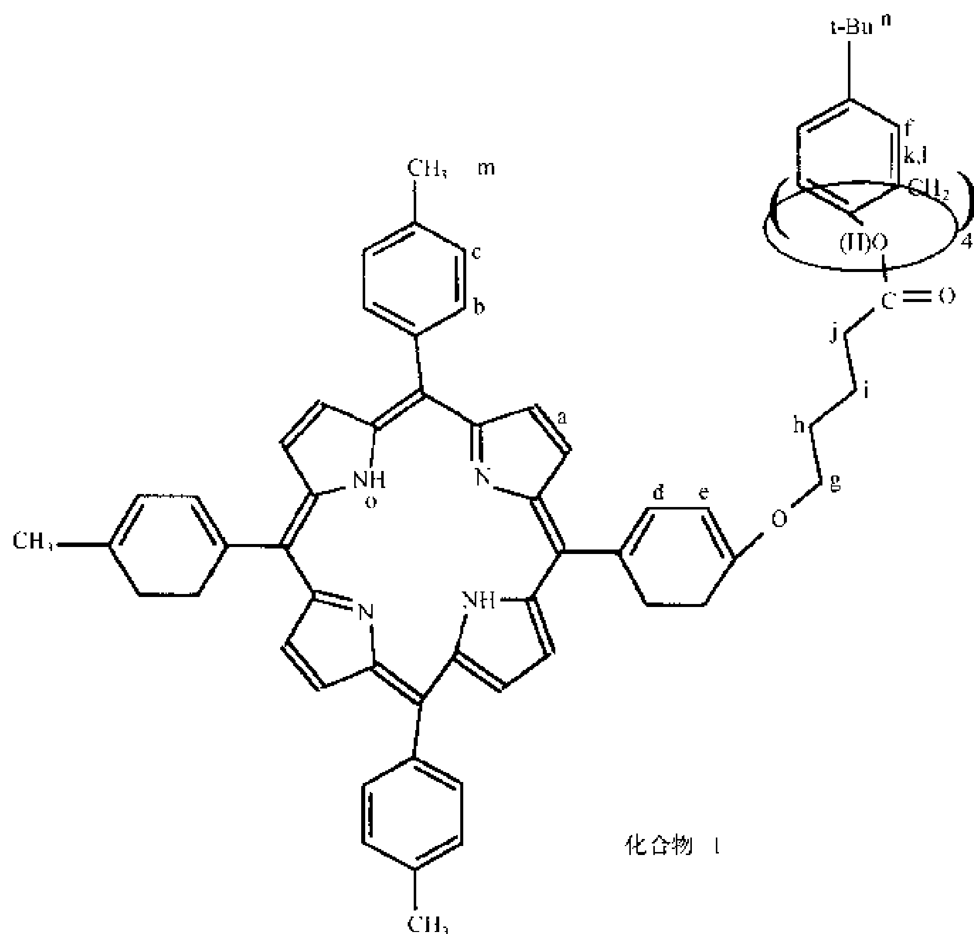
由于上述金属离子具有顺磁性，使核磁谱线变宽，因此进行构象研究时，模型化合物均不含金属离子。

从已知的反应物出发，产物纯化后经元素分析及质谱、核磁、红外、紫外测定，证实目标产物结构的准确性。

下面介绍两个典型的模型：化合物Ⅰ和Ⅱ的构象研究[62]。

1. 化合物Ⅰ

化合物Ⅰ的结构如下式所示：



(C10-58)

化合物Ⅰ的氢谱、同核位移相关谱COSY和长程耦合的同核位移相关谱（COSYLR）分别如图10.7、10.8和10.9所示。

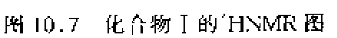


图10.7　化合物Ⅰ的^{1}HNMR图

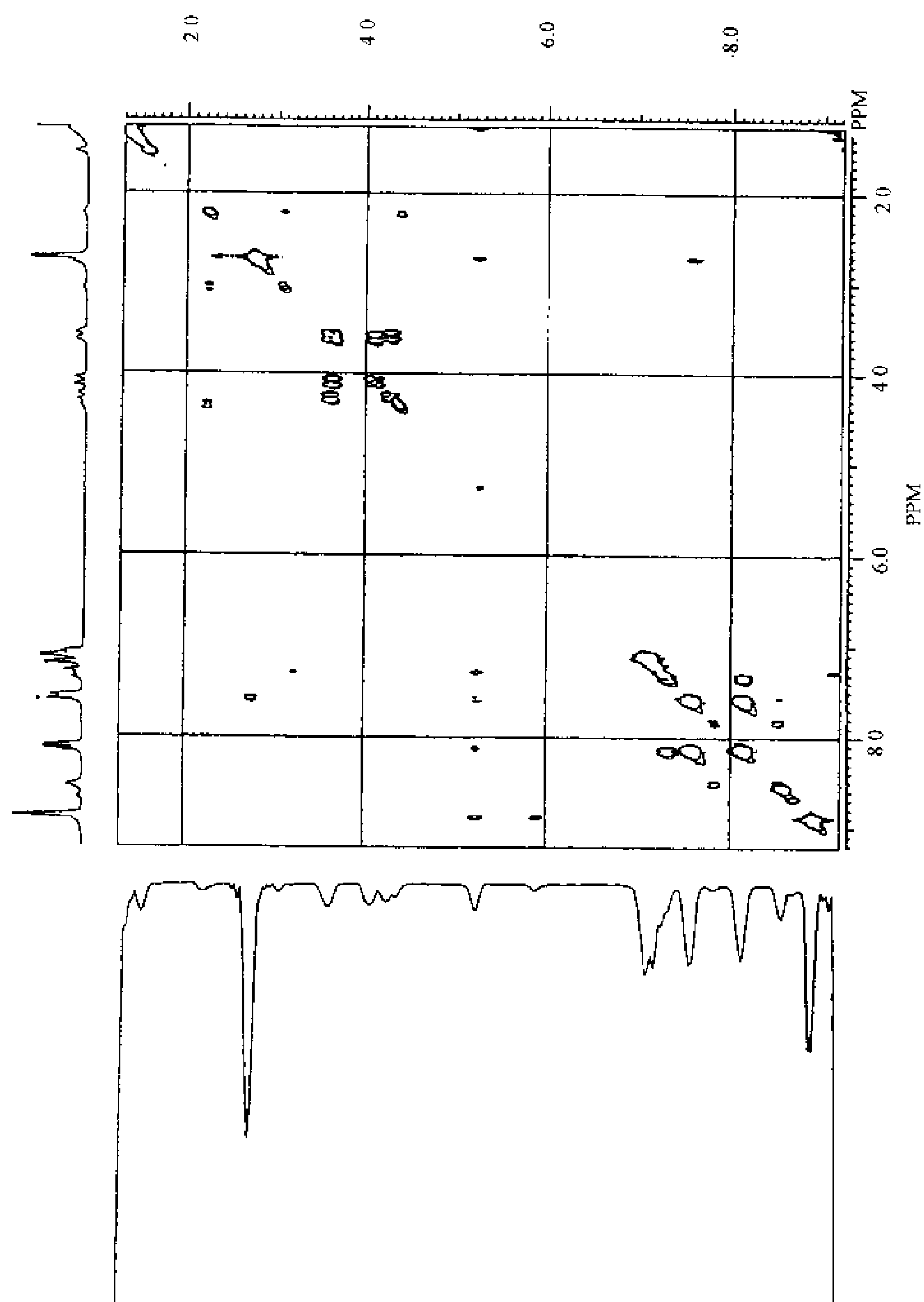


图 10.8 化合物 I 的 COSY 谱

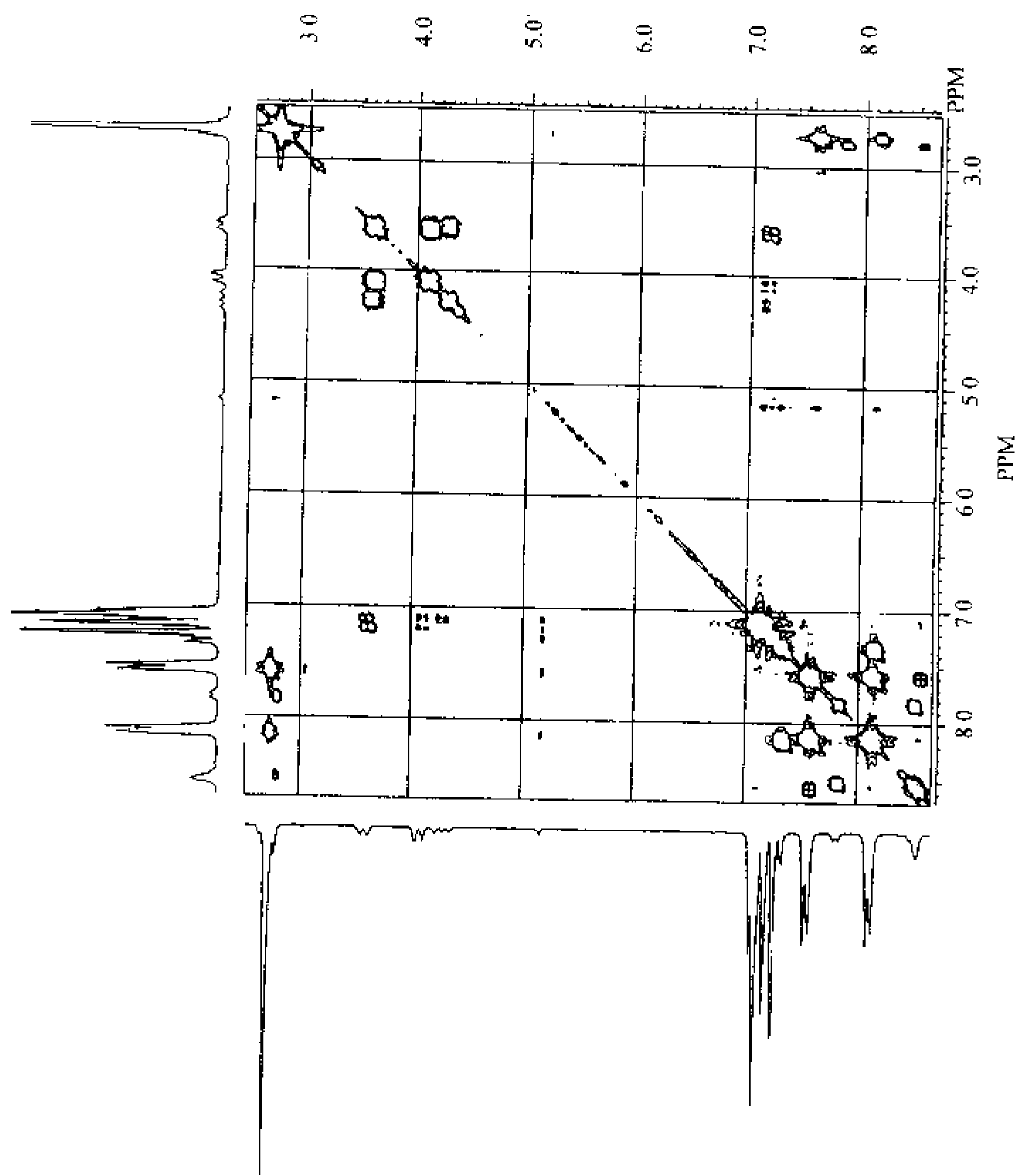


图 10.9 化合物 I 的 COSYLR 图

从外观上立即可见化合物Ⅰ的氢谱比较简单。对比它的结构式可知其构象应具有较高的对称性。

结合图 10.8 和图 10.9，图 10.7 的指认较易完成。如表 10.1 所示：

表 10.1　化合物Ⅰ氢谱指认结果

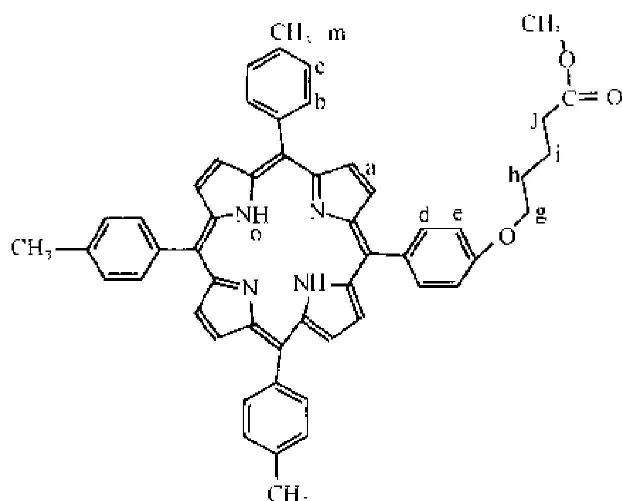
结构单元	氢原子数	δ 值（ppm）	备　注
吡咯（pyrrole）CHa	8	8.88	
甲苯基环上氢 b	6	8.12	与 d 重叠
甲苯基环上氢 c	6	7.57	
取代苯环上氢 d	2	8.12	与 b 重叠
取代苯环上氢 e	2	7.32	
杯芳烃芳环剩余氢 f	8	7.18—7.06	
O—CH₂(g)—CH₂—CH₂—CH₂—C＝O	2	4.36	
O—CH₂—CH₂(h)—CH₂—CH₂—C＝O	2	2.22	与 i 重叠
O—CH₂—CH₂—CH₂(i)—CH₂—C＝O	2	2.22	与 h 重叠
O—CH₂—CH₂—CH₂—CH₂(j)—C＝O	2	3.06	
杯芳烃中 CH₂ k，l	8	4.30－3.55	
甲苯基甲基 m	9	2.72	
t-Bu n	36	1.24	
卟啉中 NH　o	2	2.74	

下面就几点作进一步说明。为叙述方便，我们把杯芳烃芳环上剩余氢称为“孤立氢”，杯芳烃中连接两芳环中的四个 —CH_2— 称为桥连氢，连接卟啉环和杯芳烃的四个 —CH_2— 称为链状氢。由 COSY，链状氢的指认容易完成。桥连氢的峰形确有独特之处。在 COSY 中，显示了 4.30—4.05ppm 的四个单峰和 3.64—3.55ppm 四个单峰的相关。它们构成两对 AB 体系的谱线，$J_{AB}=13Hz$ 与 ^2J 相符。更重要的是，在 COSYLR 中，这八个单峰显示和杯芳烃中孤立氢的长程耦合关系。因此这八个小峰指认为桥连氢。

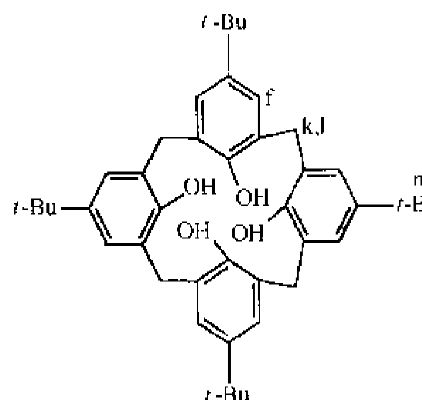
两个 NH 由于处在卟啉环这个大的共轭体系的中央，受到强烈的屏蔽效应，因而化学位移值低至－2.74ppm。

从图 10.7 可看到叔丁基 δ 值只有极微小的差别，这可以考虑为被取代的芳环上的叔丁基与其余三个叔丁基化学环境近似相同。再结合考虑卟啉环中两个 NH 显示一个单峰，三个甲苯基中的甲基仅显示了一个单峰，我们完全有理由认为化合物Ⅰ中的杯芳烃为锥体构象，因而氢谱呈现简单的形状。

为考察卟啉环和杯芳烃这两个大环之间的相对位置，分析初始的反应物和合成的产物对应的结构单元的化学位移值的变化是很有启迪的。为此，我们列出对应的反应物（C10-59）和（C10-60）。



(C10 59)



(C10-60)

为便于对比，反应物与产物——化合物Ⅰ采用相同的标注。反应物所对应的结构单元的 δ 值如表 10.2 所示。

表 10.2　生成化合物Ⅰ的反应物对应结构单元 δ 值

结构单元	δ 值（ppm）
吡咯 CH	8.90　　8.59
甲苯基环上氢 b	8.15
甲苯基环上氢 c	7.59
取代苯环上氢 d	8.15
取代苯环上氢 e	7.30
杯芳烃孤立氢 f	7.21 7.09
链状氢 g	4.32
链状氢 h	2.06
链状氢 i	2.06
链状氢 j	2.58
桥连氢 k，l	4.30 3.57
甲苯基甲基 m	2.75
t-Bu n	1.26
卟啉中 NH　o	−2.70

对比表 10.1 和 10.2 可知，卟啉环及其环上取代基团在合成反应前后变化很小；杯芳烃部份亦类似。由于两大环的相连，链状 —CH_2— 的化学环境有所变化，因而靠羰基一侧的 —CH_2— δ 值变化明显些。卟啉环及杯芳烃在连接前后 δ 值几无变化，说明在化合物Ⅰ中两大环之间未显示相互的屏蔽或去屏蔽作用。从分子模型来看，两大环之间有可能采取两种较为极端的关系，如图 10.10 所示。

根据现有的数据，在化合物Ⅰ中，两大环之间应如图 10.10（b）所示，即两大环相距较远，因而相互间的屏蔽作用很弱。

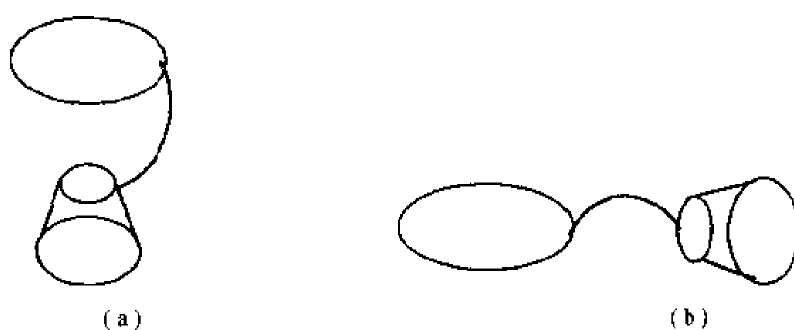
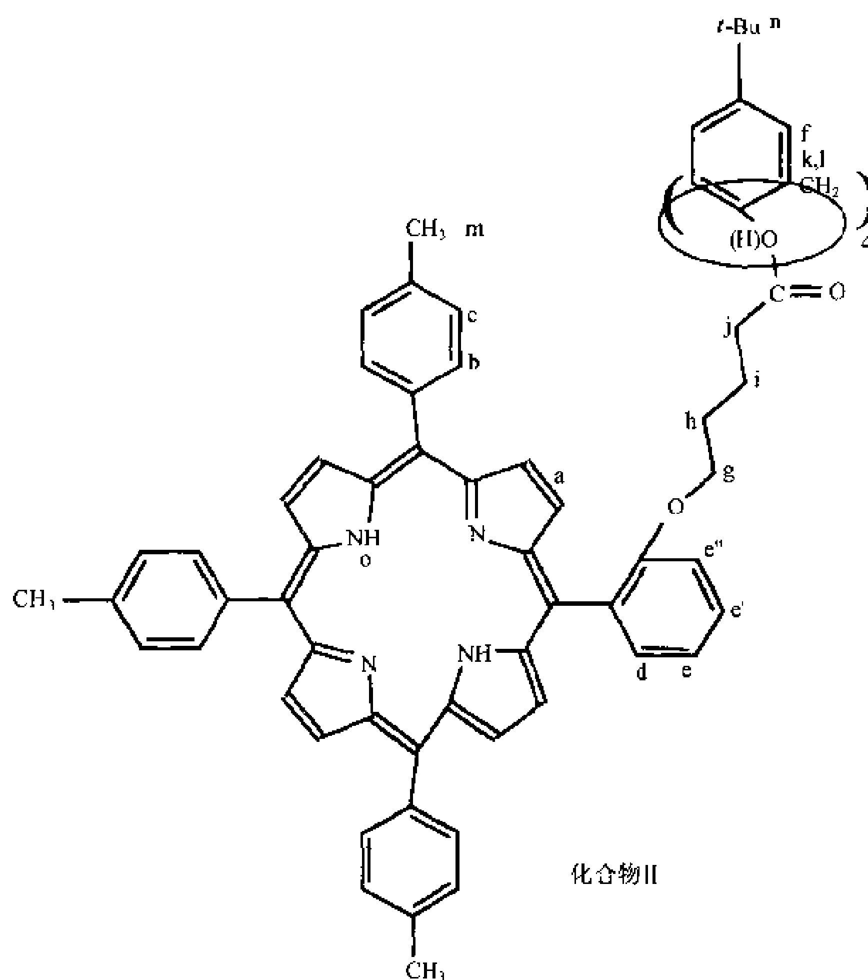


图 10.10　两大环之间可能的位置关系

2）化合物Ⅱ

化合物Ⅱ的结构式如（C10-61）所示。



（C10-61）

与化合物Ⅰ的结构式相比，化合物Ⅱ的结构并未有大的变化，但其核磁共振的氢谱确非常复杂，峰组的数目高达40多个。该氢谱如图10.11所示。

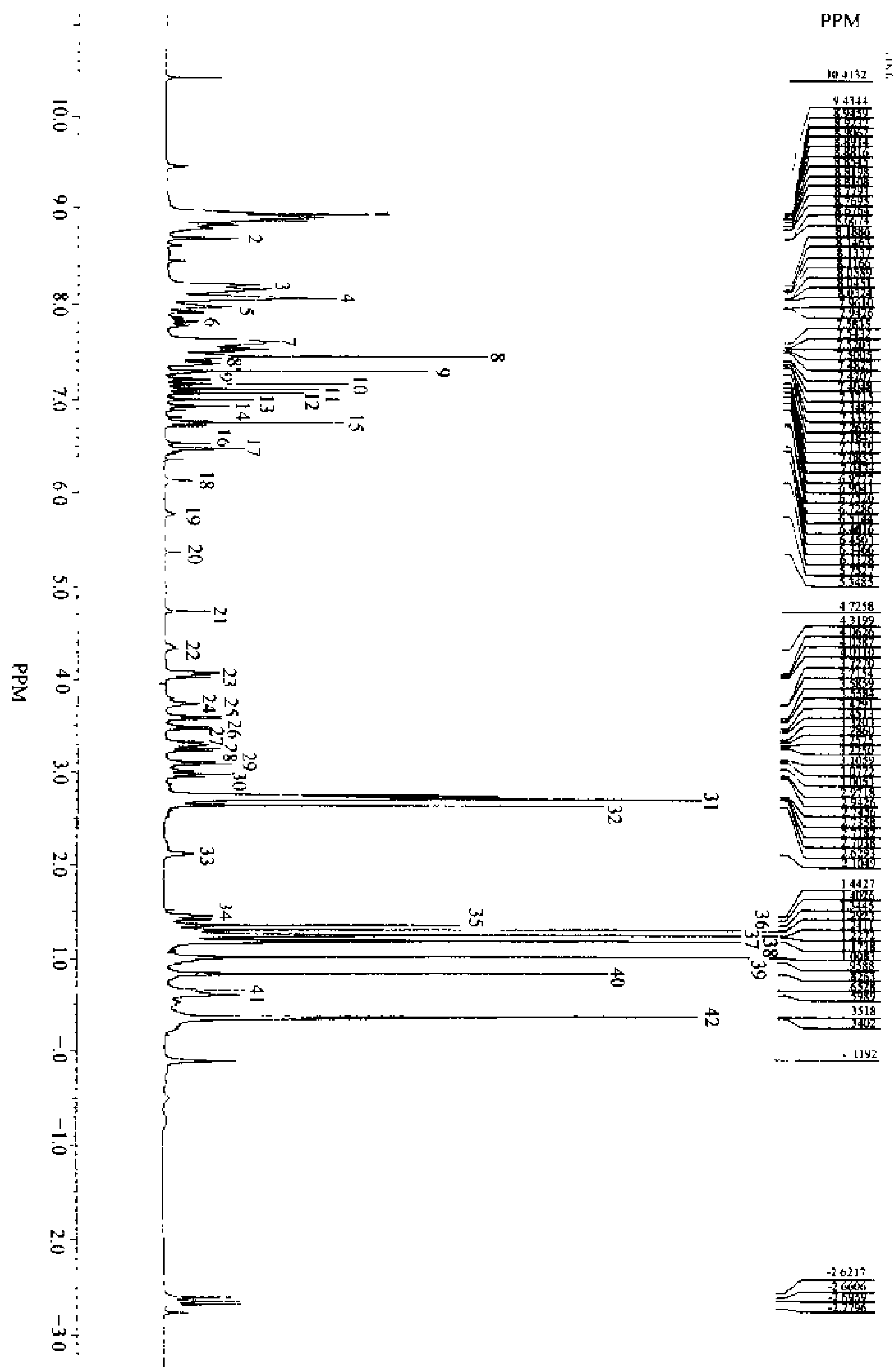


图 10.11　化合物Ⅱ的 ^{1}HNMR

从图 10.11 可知，图中大、小峰的面积相差悬殊，因而采用常规的同核位移相关谱表现不出弱峰之间的耦合关系。因而我们作的 DQF-COSY，即采用双量子滤波，强的单峰受到抑制，这样弱峰之间才能出较好的相关峰。

化合物Ⅱ的 DQF-COSY 及 COSYLR（长程耦合相关）分别如图 10.12、10.14 所示。图 10.13 和 10.15 分别为图 10.12 和 10.14 的部分图。

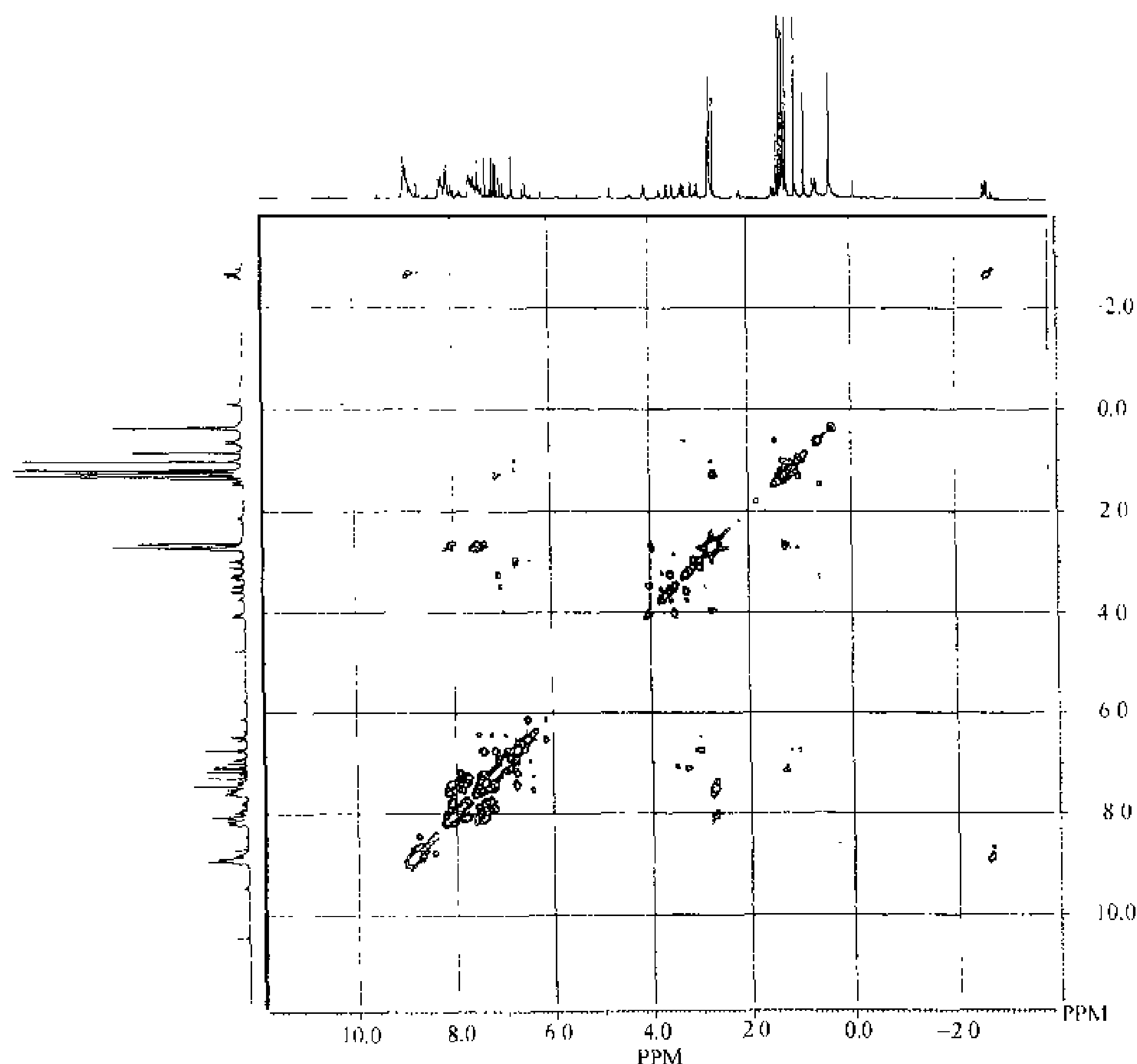


图 10.12　化合物Ⅱ的 DQF-COSY 总图

在测定化合物Ⅱ的 COSYLR 时，为反映好长程耦合的相关，在每一个 t_1 值的重复采样次数（NS）必须较多，因而作图比较耗费机时。

为测定化合物Ⅱ的 NOESY，在 200MHz 核磁共振谱仪上分别作过混合时间 τ_m 为 50、100、300、500、750ms 的 NOESY。在 500MHz 谱仪上作过 τ_m 分别为 200、300、500ms 的 NOESY。不同的混合时间得到的结果有所不同，有时甚至有不同侧重的感觉，故此处未列出。大体上看，200MHz 谱仪中的 $\tau_m = 100$ms，500MHz 谱仪中的 $\tau_m = 300$ms 结果较好。

为便于叙述，在图 10.11 中将峰组由低场往高场用阿拉伯数字编号，如该图中所示。

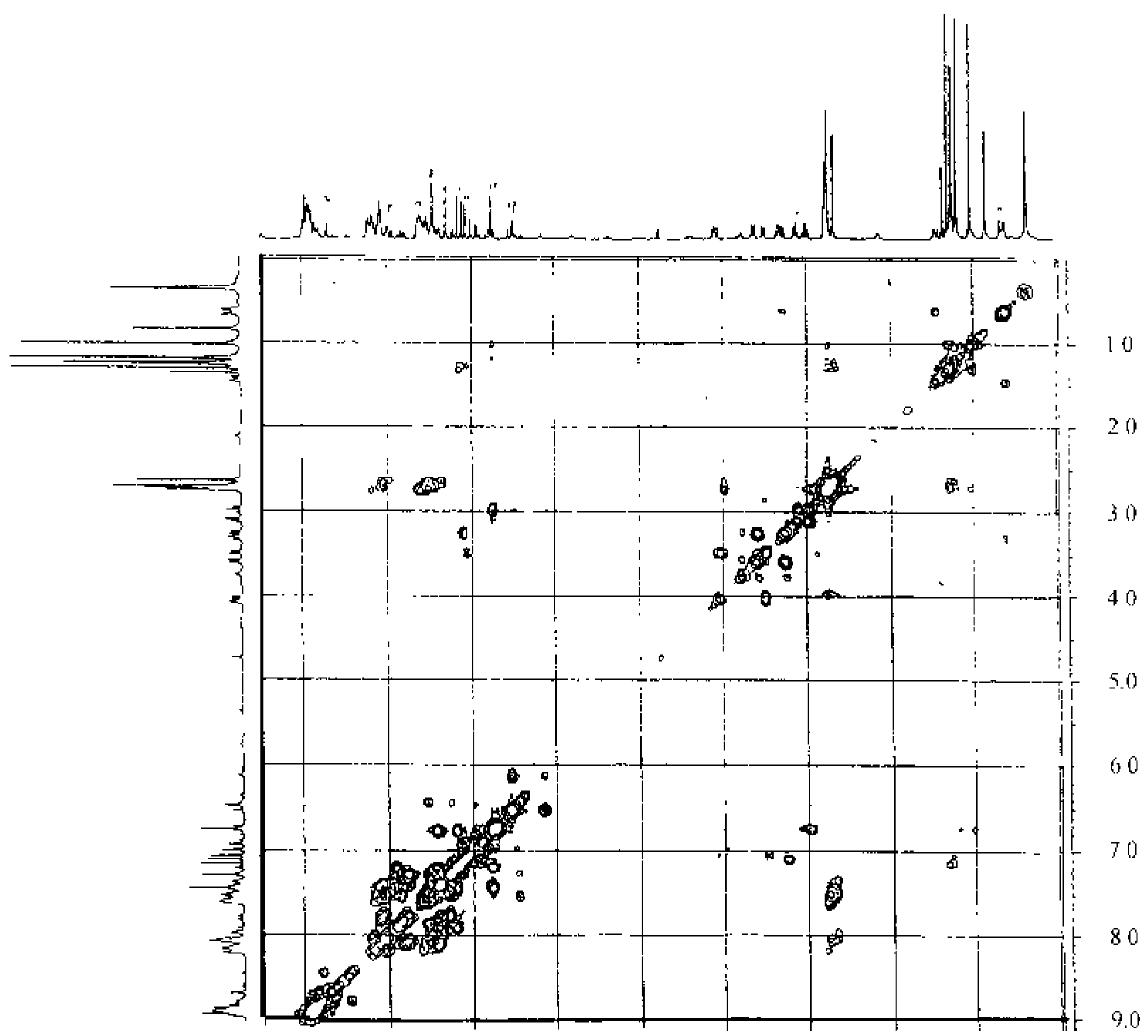


图 10.13 化合物Ⅱ的 DQFCOSY 的分图

虽然有 DQF-COSY、COSYLR 和 NOESY，要对化合物Ⅱ的氢谱进行完全的指认仍然是难以完成的。现只完成大部分峰组的指认且个别指认结果有可能尚需修正。

下面按几类氢加以说明。

基于 δ 值和峰形（均为尖锐的单峰），且峰高均不是太低，杯芳烃的叔丁基、卟啉环上甲苯基中的甲基、杯芳烃中芳环上的孤立氢较易于与其它峰识别。COSYLR 也能提供进一步佐证。

卟啉环上氢由于具有特殊大的 δ 值（~8—9 ppm）和环中的 NH 因具有最小的 δ 值（~ −2.7ppm）而易于指认。

卟啉环上甲苯基的芳环上氢，由于它们自己有环内的 ^3J 耦合关系，又分别均与甲基有长程耦合，在 COSYLR 中有清晰的反映，因而可以指认。NOESY 谱中，卟啉氢 a 和甲苯基氢 b 的相关也进一步作为证明。

卟啉环上取代苯环氢 d、c、e′、e″的指认困难些。结合 DQF-COSY、NOESY，现有初步的结果。

最困难的指认在于链状氢和桥连氢。总共只有 16 个氢原子的谱峰分散为 δ 值宽的

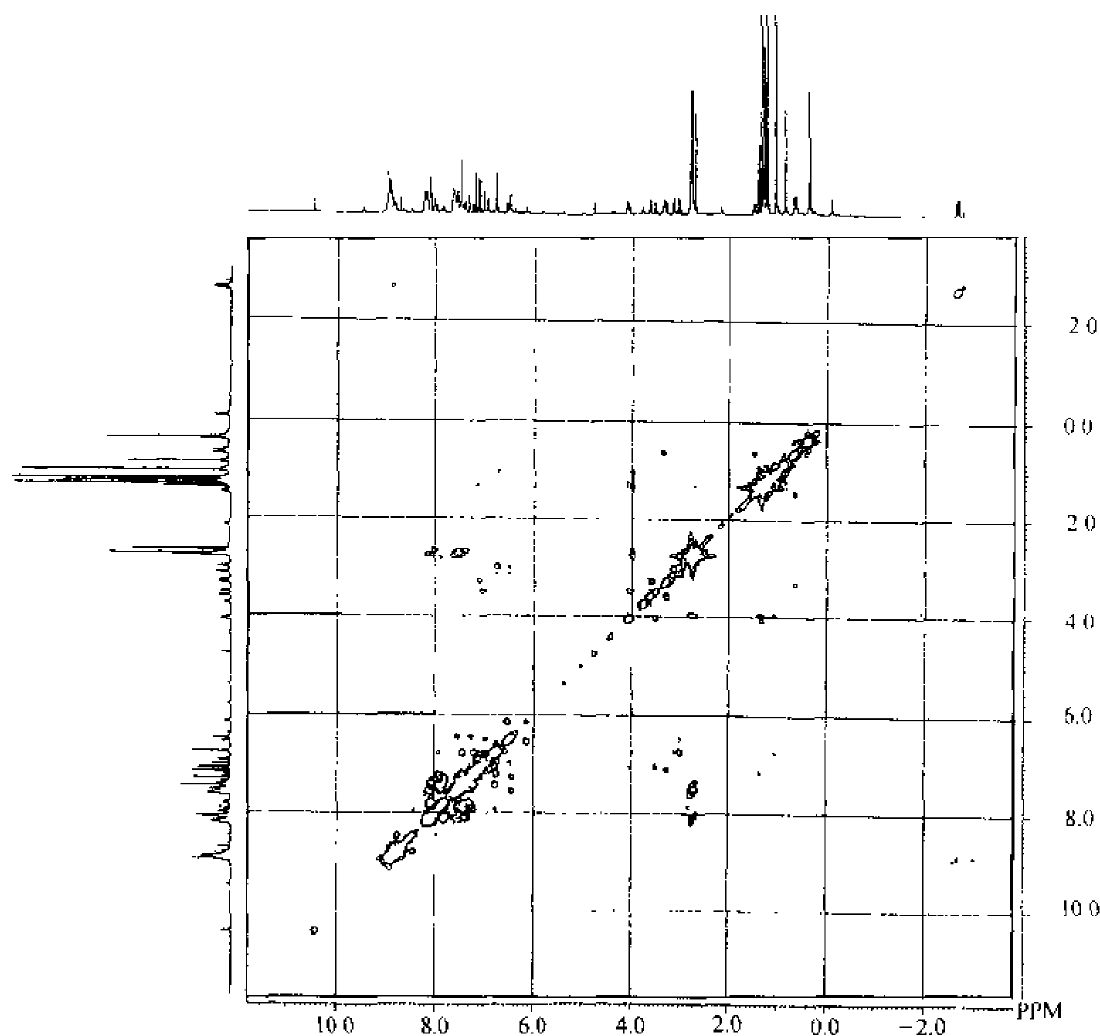


图 10.14　化合物Ⅱ的 COSYLR 的总图

众多细小峰组。要按链上的顺序进行完全的指认是不可能的。目前仅作到二者的相互区分。它们的区分靠 DQF-COSY 和 COSYLR，并主要基于两方面的考虑：

①链状氢或桥连氢均各自形成自己的耦合体系。

②桥连氢因处于芳环侧面，受到芳环较强的去屏蔽作用，因此其 δ 值不可能太低。反之，链状氢由于有可能处于大环的上下方面受到较强的屏蔽作用，因而有可能具有较小的 δ 值。

化合物Ⅱ氢谱的指认结果如表 10.3 所示。

从上述谱图及表 10.3 可知，化合物Ⅱ与化合物Ⅰ形成鲜明的对比。化合物Ⅱ的杯芳烃部分的叔丁基呈现多个分立单峰，孤立氢呈现多个单峰、桥连氢谱峰大大分散，这些都说明杯芳烃部分最缺乏对称性因而是部分锥体构象。再观测分子其它结构单元的谱峰。卟啉 NH 呈现四个单峰，甲苯基中的甲基呈现四个单峰，卟啉芳香氢、链状氢的谱峰高度分散，这些说明杯芳烃对分子其余部分有不同的作用。因此，这更证实了杯芳烃为部分锥体构象的推论。相对于取代位置，杯芳烃中不同的芳环翻转，对分子其余部分的屏蔽、去屏蔽作用是不同的，因面才有上述的现象。

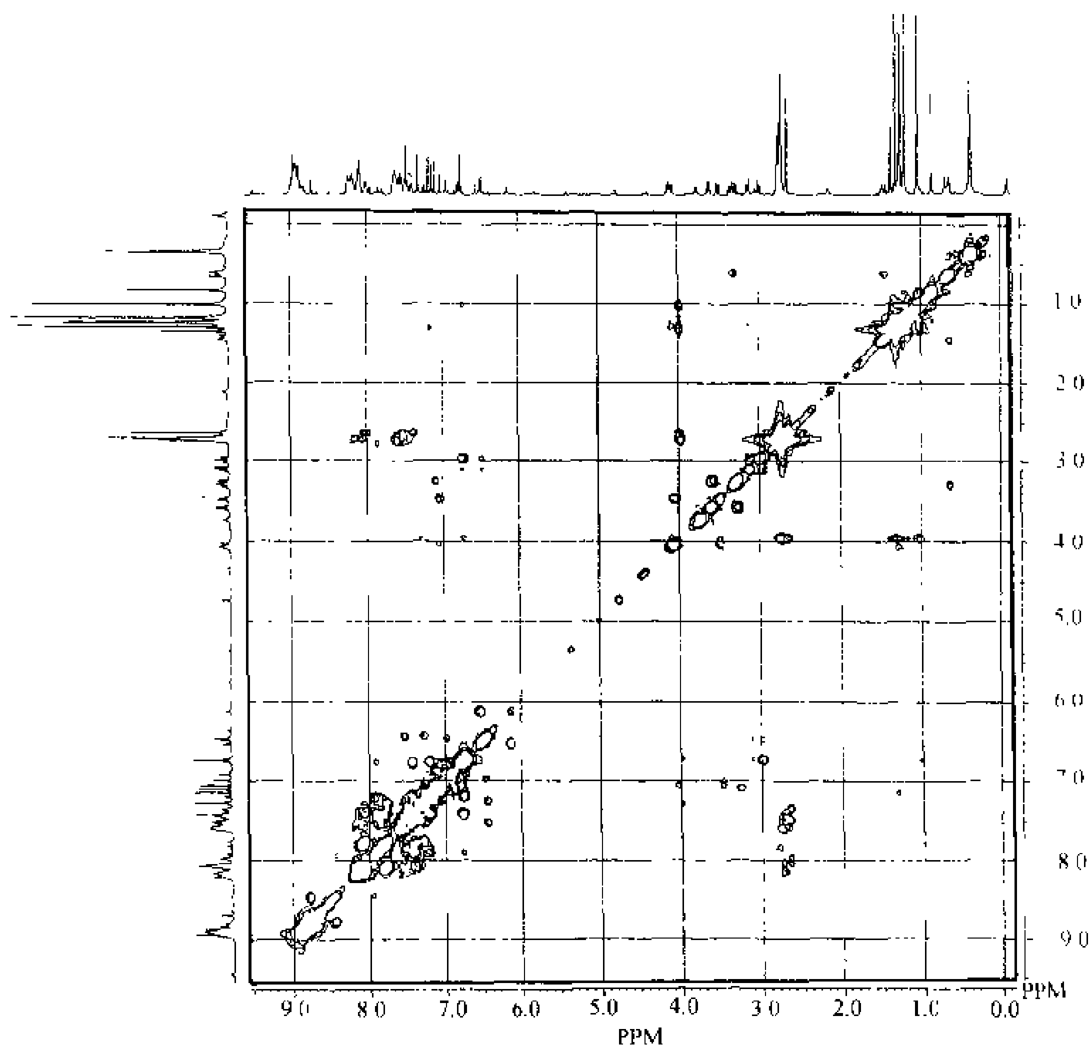


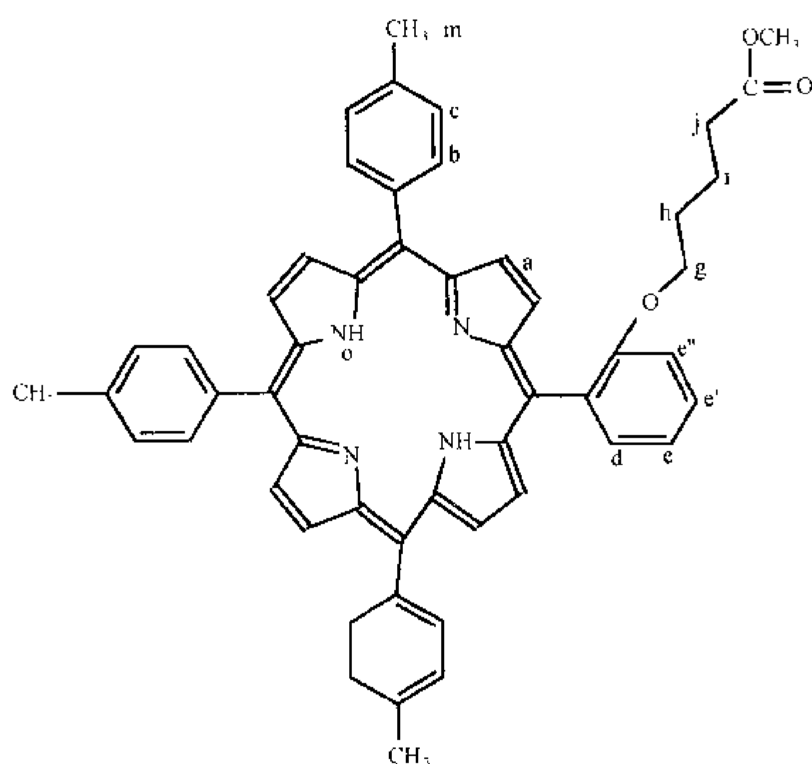
图 10.15 化合物Ⅱ的 COSYLR 的分图

表 10.3 化合物Ⅱ氢谱指认结果

峰号	δ值（ppm）	归属
1	8.95—8.78	卟啉氢 a
2	8.68	卟啉环上苯基氢 d
3、4	8.19—8.03	卟啉环上甲苯基 b
5	7.95	卟啉环上苯基氢 e
7（底）	7.58	卟啉环上苯基氢 e′
7，8（底）	7.58—7.40	卟啉环上甲苯基 c
9′	7.40	卟啉环上苯基氢 e″
8-17	7.42—6.50	杯芳烃孤立氢 f
23	4.04	桥连氢
24	3.72	链状氢
25	3.56	链状氢
26	3.46	桥连氢
27	3.32	桥连氢
28	3.25	链状氢

峰号	δ值（ppm）	归属
29	3.00	桥连氢
30	2.97	桥连氢
31，32	2.94--2.63	卟啉环上甲苯基甲基氢 m
34	1.44	链状氢
35—40，42	0.60	链状氢
	-2.62—-2.78	卟啉环中 NH

为分析化合物Ⅱ的杯芳烃和卟啉环的相对位置，对比化合物Ⅱ和其对应的初始反应物结构单元的 δ 值仍是重要的。杯芳烃部分（C10-60）的数据已在表 10.2 中列出，因此下面仅列出取代卟啉及侧链的化合物（C10-62）的结构式及其 δ 值（表 10.4）



（C10-62）

对比化合物Ⅱ和与之相对应的初始反应物的结构单元的 δ 值。虽然化合物Ⅱ的谱峰分散，但是大部分结构单元的高场位移是比较明显的，特别是杯芳烃中的叔丁基。这说明两大环之间的屏蔽作用是强烈的。据此，两大环之间应为图 10.10 中（a）的构象，即两大环采取上下重叠的形式。特别是在化合物Ⅱ的 NOESY 谱中，观察到杯芳烃的叔丁基和卟啉环上甲苯基的甲基之间有交叉峰；叔丁基和链状氢之间有交叉峰，这两点进一步证实其杯芳烃为部份锥体且与卟啉环呈上下重叠的构象的结论。

综上所述，化合物Ⅱ的构象应为两大环上下重叠，杯芳烃部分则为部份锥体（至少

主体为部分锥体)。

表 10.4 (C10-62)结构单元 δ 值

结构单元	δ 值(ppm)
卟啉氢 a	8.88—8.82
甲苯基环上氢 b	8.17
甲苯基环上氢 c	7.59
取代苯环氢 d	8.06
取代苯环氢 e	7.41
取代苯环氢 e'	7.81
取代苯环氢 e"	7.38
链状氢 g	3.93
链状氢 h	1.10
链状氢 i	0.88
链状氢 j	1.46
甲苯基甲基	2.75
卟啉 NH	-2.63

参 考 文 献

[1] Eusebio Juaristi, Introduction to Stereochemistry and Conformational Analysis, John Wiley&Sons, Inc., New York, 1991

[2] H.Dodziuk, Modern Conformational Analysis, Elucidating Novel Exciting Molecular Structures, VCH, 1995

[3] G.E.Martin, A.S.Zektzer, Two Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity: A Chemist's Guide to Experiment Selection, Performance, and Interpretation, VCH, 1988

[4] D.Neuhaus and M.Williamson, The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis, VCH, 1989

[5] W.R.Croasmun, R.M.K.Carlson, Two-Dimensional NMR Spectroscopy: Applications for Chemists and Biochemists, Second Edition, 1995

[6] J.S.Splitter, F. Turecek, Applications of Mass Spectrometry to Organic Stereochemistry, VCH, 1994

[7] K.Pihlaja, E.Kleinpeter, Carbon-13 Chemical Shifts in Structural and Stereochemical Analysis, VCH, 1994

[8] J.W.D.Haan, L.J.M.van de Ven, Org.Magn.Reson., 5, 147—153 (1973)

[9] E.Kleinpeter, H.Kuhn, et al., Org.Magn.Reson., 8, 279 (1976)

[10] H.J.Schneider, M.Lonsdorfer, Org.Magn.Reson., 16, 133 (1981)

[11] M.E.Squillacote, J.M.Neth, Mag.Reson.in Chem., 25, 53—56 (1987)

[12] C.D.Gutsche, B.Dhawan et al., Tetrahedron 39, 409—426 (1983)

[13] C.Jaime, J.D.Mondoza et al., J.Org.Chem., 56, 3372—3376 (1991)

[14] R.M.G.Roberts, Magn.Reson.in Chem., 23, 52—54 (1985)

[15] K.V Schenker, W.V.Philipsborn, Helvetica Chimica Acta, 69, 1718—1723 (1986)

[16] S.Spera, Ad Bax, J.Am.Chem.Soc., 113, 5490—5492 (1991)

[17] D. S. Wishart, B. D. Sykes et al., Biochemistry, 31, 1647—1651, 1992

[18] D. S. Wishart, B D. Syes et al, J. Mol. Biol. 222, 311—333, 1991

[19] J.L.Marshall, Carbon-Carbon and Carbon-Proton NMR Couplings: Applications to Organic Stereochemistry and Conformational Analysis, Verlag Chemie International Inc., 1983

[20] V.F.Bystrov, Progress in NMR Spectroscopy, 10, 41—81, Pergamon Press, Great Britain (1976)

[21] P.E.Hansen.in Prog.NMR Spectrosc., 14, 175 (1981)

[22] B.P.Mikhova, M.F.Simeonov et al., Magn.Reson.in Chem., 23, 474—477 (1985)
[23] G.W.Vuister, F.Delaglio, A.Bax, J.Am.Chem.Soc., 114, 9674—9675 (1992)
[24] G.W.W.Vuister, A.C.Wang et al., J.Am.Chem.Soc., 115, 5334—5335 (1993)
[25] C.Griesinger, O.W.Sorensen, R.R.Ernst, J.Chem.Phys., 85, 6837—6852 (1986)
[26] J.P.M.van Duynhoven, J.Gougriaan et al., J.Am.Chem.Soc., 114, 10055—10056 (1992)
[27] U.Wollborn, W.Willker et al., J.Mag.Reson., A, 103, 86—89 (1993)
[28] B.Adams, L.Lerner.J.Magn.Reson., A.103, 97—102 (1993)
[29] F.A.L.Anet, A.Boarn, J.Am.Chem.Soc., 87, 5250 (1965)
[30] T.H.Noggle, R.E.Schirmer, The Nuclear Overhauser Effect, Academic Press, New York, 1977
[31] M.Brakta, R.N.Farr et al., J.Org.Chem.58, 2292—2998 (1993)
[32] A.Mucci, L.Schenetti et al., Magn.Reson.in Chem., 33, 1610—173 (1995)
[33] T.A.Holak, J.N.Scarsdale et al., J.Magn.Reson., 74, 546 (1987)
[34] M.Reggelin, H.Hoffmann et al., J.Am .Chem.Soc.114, 3272—3277 (1992)
[35] C.Yu, T.H.Yang et al., Biochimica et Biophysica Acta, 1075, 141—145 (1991)
[36] T. Cohno, J. Kim et al., Biochemistry, 34, 10256—10265, 1995
[37] R.Boelens, T.M.G.Koning, et al., J.Mol.Struct., 173, 299 (1988)
[38] S.Mronga, G.Muller et al., J.Am.Chem.Soc., 15, 8414—8420 (1993)
[39] K.Wüthrich , NMR of Proteins and Nucleic Acids, John Wiley & Sons, 1986
[40] X Shan, K H. Gardner et al., J. Am. Chem. Soc. 118, 6570—6579, 1996
[41] F.Benoit, J.L.Holmes , et al., Org.Mass Spectrom., 2, 591 (1969)
[42] A.G.Harrison, A.Mandelbaum et al., Org.Mass Spectom., 22, 283—288 (1987)
[43] 湯川泰秀，伊東 監修，テルペンスペクトル集成，東京広川書店，1974
[44] J.J.Brophy, A.Maccoll, Org.Mass Spectrom., 27, 1042—1051 (1992)
[45] M.Sawada, M.Shizuma et al., J.Am.Chem.Soc., 114, 4405—4406 (1992)
[46] M.Decouzon, J.F.Gal et al., Org.Mass Spectrom., 25, 312—316 (1990)
[47] A.Mandelbaum.in Advances in Mass Spectrometry.Vol.13, 227—240 John Wiley &Sons, 1995
[48] B.Munson, B.L.Jelus et al., Org.Mass Spectrom., 15, 161—165 (1980)
[49] J.R.Chapman, Practical Organic Mass Spectrometry, 2nd, Ed., John Wiley & Sons, 1993
[50] Y.Z.Chen, H.Li et al., Org Mass Spectrom., 23, 821—824 (1988)
[51] Y.P.Tu, G.Y.Yang et al., Org.Mass Spectrom., 26, 645—648 (1991)
[52] H.J.Yang, Y.Z Chen, Org.Mass Spectrom., 27, 736—740 (1992)
[53] B.A.Marples, Elementary Organic Stereochemistry and Conformational Analysis, The Royal Society of Chemistry, London, 1981
[54] S.H.Gellman, G.P.Dado et al., J.Am.Chem.Soc., 113, 1164—1173 (1991)
[55] A.Dong, P.Huang et al., Biochemistry , 19, 3303—3308 (1990)
[56] D.M.Byler, H.Susi, Biopolymers, 25, 469—487 (1986)
[57] A.Nabet, M.Pezolet, Appl.Spectrosc., 51, 466—469 (1997)
[58] L.Tadesse, R.Nazarbaghi et al., J.Am.Chem.Soc., 113, 7036—7037 (1991)
[59] P.Hendra, C.Jones, G.Warnes, Fourier Transform Raman Spectroscopy, Ellis Horwood Limited, 199.
[60] F.long, T.B.Freedman et al., Appl.Spectr., 51, No.4, 504—507 (1997)
[61] 袁立华，陈淑华等，化学学报，52，1035—1040 (1994)
[62] Y.C.Ning, L.H.Yuan et al. Tsinghua Science and Technology, 1, 395—398 (1996)

附录1　用乘积算符分析脉冲序列的原理

宏观磁化矢量模型很直观地阐明了核磁共振信号的产生，也能解释很多脉冲序列的作用从而说明了相应的二维谱的原理。但磁化矢量模型的应用存在着限制：对非90°，180°的脉冲序列往往难于解释，因此我们分析的脉冲一般均为90°，180°；接连采用两个90°脉冲也不能解释。因此在第四章中，DEPT、COSY、INADEQUATE等实验均难以用磁化矢量模型解释。

对于脉冲序列的分析，量子力学提供一个通用的方法，即密度矩阵的方法。它构成一个完整的、严密的理论。化学工作者要掌握这一套理论比较困难，需要花费许多时间。另一方面，这一套理论的复杂之处主要在于证明其运算方法，而真正到具体运算，即对脉冲序列的具体分析时则是简单的。针对化学工作者，现也有不少文献对这样的方法作了简略的介绍，但往往显得有些零碎而不系统，因而读后缺乏一个全面的了解。

基于上述情况，作者认为有必要写这个附录。从定义、方法的建立来看是不严格的，以避开量子力学的难点；从具体的运算来看，是详细的、准确的。因而读者可对这种方法有一个全面的了解并可自行对一般的脉冲序列进行分析。

另作两点说明：

1）我们的讨论仅限于现在应用最广的乘积算符方法，它适用于弱耦合体系，我们进一步限于二自旋弱耦合体系，这对大部分情况都是有效的。

2）尽量把乘积算符的方法和我们熟悉的磁化矢量模型相联系。

1．用算符来表征自旋状态和各种作用

以前，我们用磁化矢量模型，$\boldsymbol{M}_x$，$\boldsymbol{M}_y$，$\boldsymbol{M}_z$ 分别表示磁化矢量在 x 轴，y 轴和 z 轴的分量，而现在则分别用算符 $\boldsymbol{I}_x$，$\boldsymbol{I}_y$，$\boldsymbol{I}_z$ 来表征。要说明的是原来我们用“′”来表示旋转坐标系，以和实验室坐标系相区别，现在我们去除“′”，但均指旋转坐标系。

对于二自旋（弱耦合）体系的有关算符将在后面介绍。

以前我们讨论的采用射频使磁化矢量沿 x' 轴或 y' 轴转动，现在表示为经由 $\boldsymbol{I}_x$ 或 $\boldsymbol{I}_y$ 的作用。

横向磁化矢量在 $x'y'$ 平面上绕 z' 轴的转动描述为 $2\pi\delta t\boldsymbol{I}_z$ 的作用。其中 δ 为化学位移，t 为转动的时间。

对于二自旋体系，由于自旋耦合作用，两个横向磁化矢量会以不同的角速度相对旋转坐标系旋转（当旋转坐标系的旋转速度与其化学位移相同时，一个横向磁化矢量沿顺时针方向旋转，另一个沿反时针方向旋转）。现将其描述为 $\pi Jt\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_z$ 的作用。I和S分别对应二自旋体系的两个核，$\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_z$ 前的系数 J 为耦合常数，t 为转动的时间。

总之，自旋状态用算符表征，射频的作用由算符表征，由化学位移或耦合常数的演化（evolution）也用算符表示。

2. 算符的运算法则

既然自旋状态以算符来表征，射频的作用，因化学位移和耦合常数引起的演化也用算符表示，因此分析一个脉冲序列的作用也就是进行算符的运算。作为一个步骤来说，就是某一算符经另一算符的作用变成另外的算符（或保持不变）。

在我们讨论的范围，有关的算符之间仅有两种情况：对易（commute）和反对易（anticommute）的。

设 $\boldsymbol{A}$，$\boldsymbol{B}$ 为任意两个算符。

$$[\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}] \equiv \boldsymbol{AB} - \boldsymbol{BA} \tag{1}$$

$$\text{对易}:[\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}] = 0 \tag{2}$$

$$\text{或} \quad \boldsymbol{AB} = \boldsymbol{BA} \tag{3}$$

$$\text{反对易}:\boldsymbol{AB} = -\boldsymbol{BA} \tag{4}$$

如果 $\boldsymbol{A}$，$\boldsymbol{B}$ 两个算符对易，$\boldsymbol{A}$ 经 $\boldsymbol{B}$ 作用之后仍保持不变，我们表示为：

$$\begin{array}{c}\boldsymbol{A}\\ \boldsymbol{B}\Downarrow\\ \boldsymbol{A}\end{array} \tag{5}$$

如果 $\boldsymbol{B}_1$，$\boldsymbol{B}_2$ 之间是对易的，而 $\boldsymbol{A}$ 要受它们的作用，则 $\boldsymbol{B}_1$，$\boldsymbol{B}_2$ 的作用顺序对于最终结果是无关的，即可以按任意顺序进行：先 $\boldsymbol{B}_1$ 后 $\boldsymbol{B}_2$；或是先 $\boldsymbol{B}_2$ 或 $\boldsymbol{B}_1$。表示 δ 演化的算符 $\boldsymbol{I}_z$ 和表示 J 作用的算符 $\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_z$ 是对易的，因此我们在分析脉冲序列中的某一步时，可以先讨论因 δ 的演化，也可以先分析因 J 引起的演化。

如果 $\boldsymbol{A}$，$\boldsymbol{B}$ 两个算符是反对易的，$\boldsymbol{A}$ 经 $\boldsymbol{B}$ 作用之后会产生两个算符：一个是原来的算符，另一个是新的算符。它们分别还有一个系数：$\cos b$ 和 $\sin b$。b 是算符 $\boldsymbol{B}$ 的系数。我们将这种情况表示为：

$$\begin{array}{ccc} & \boldsymbol{A} & \\ {\scriptstyle b\boldsymbol{B}}\swarrow & & \searrow \\ \cos b\,\boldsymbol{A} & & \sin b\,\boldsymbol{C}\end{array} \tag{6}$$

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{AB} \tag{7}$$

为简化表示，我们仅表为：

$$\begin{array}{ccc} & \boldsymbol{A} & \\ {\scriptstyle b\boldsymbol{B}}\swarrow & & \searrow \\ \boldsymbol{A} & & \boldsymbol{C}\end{array} \tag{8}$$

在得最后的结果时，把 $\cos b$，$\sin b$ 分别加进去。至于 $\boldsymbol{C}=\boldsymbol{AB}$，实际运算时则由查表直接写出。

当 $\cos b=0$ 时，上述运算仅余 $\boldsymbol{C}$ 一项。为了简化表示，又要与两算符对易的情况相区别，我们表示为：

$$A \xrightarrow[(S)]{b\boldsymbol{B}} C \tag{9}$$

或 $\sin b=0$ 时，

$$A \xrightarrow[(C)]{b\boldsymbol{B}} A \tag{9'}$$

3. Pauli 矩阵

Pauli 矩阵是自旋算符的矩阵表示。对于自旋量子数 $I=1/2$ 的单自旋体系，我们有：

$$\sigma_x=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \tag{10}$$

$$\sigma_y=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix} \tag{11}$$

$$\sigma_z=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{12}$$

它们相应于前述的 $\boldsymbol{I}_x$，$\boldsymbol{I}_y$，$\boldsymbol{I}_z$。

另有：

$$\sigma_0=\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix} \tag{13}$$

它相应于单位矩阵。

Pauli 矩阵具有下列性质：

$$1)\ \sigma_u^2=\frac{1}{2}\sigma_0 \qquad u=0,x,y,z \tag{14}$$

$$2)\sigma_u\sigma_v = \frac{i}{2}\sigma_w \tag{15}$$

（当按 x，y，z 的顺序时，如 $\sigma_x\sigma_y = \frac{i}{2}\sigma_z$）

或

$$\sigma_u\sigma_v = -\frac{i}{2}\sigma_w \tag{16}$$

（当按 z，y，x 的顺序时，如 $\sigma_y\sigma_x = -\frac{i}{2}\sigma_z$）

$$3)\sigma_0 \cdot \sigma_u = \frac{1}{2}\sigma_u \qquad (u = x, y, z) \tag{17}$$

以上四式通过矩阵乘法很容易证明。

4. 二自旋体系的乘积算符

如前所述，二自旋体系以 IS 表示。这里 I 和 S 可能是同核，也可能是异核。

表征二自旋体系状态的算符由单自旋体系的算符通过直积（direct product）扩充而成。这也是乘积算符名称由来所在。由于单自旋体系是四个算符，二自旋体系就有 4×4=16 个算符。我们可以把这 16 个算符分为下面五组：

1）$\boldsymbol{I}_0\boldsymbol{S}_0$

2）$\boldsymbol{I}_x\boldsymbol{S}_0$，$\boldsymbol{I}_y\boldsymbol{S}_0$，$\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_0$，$\boldsymbol{I}_0\boldsymbol{S}_x$，$\boldsymbol{I}_0\boldsymbol{S}_y$，$\boldsymbol{I}_0\boldsymbol{S}_z$

3）$\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_z$

4）$\boldsymbol{I}_x\boldsymbol{S}_z$，$\boldsymbol{I}_y\boldsymbol{S}_z$，$\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_x$，$\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_y$

5）$\boldsymbol{I}_x\boldsymbol{S}_x$，$\boldsymbol{I}_x\boldsymbol{S}_y$，$\boldsymbol{I}_y\boldsymbol{S}_x$，$\boldsymbol{I}_y\boldsymbol{S}_y$

下面我们对这五组分别进行讨论。

第 1）组的 $\boldsymbol{I}_0\boldsymbol{S}_0$ 相当于单位算符。

第 2）组的六个算符实际上即为 $\boldsymbol{I}_x$，$\boldsymbol{I}_y$，$\boldsymbol{I}_z$，$\boldsymbol{S}_x$，$\boldsymbol{S}_y$，$\boldsymbol{S}_z$，因与之相乘的 $\boldsymbol{I}_0$ 或 $\boldsymbol{S}_0$ 相应于单位算符。从前述可知，它们相应于磁化矢量沿三个坐标轴的分量。其中的 $\boldsymbol{I}_x$，$\boldsymbol{I}_y$，$\boldsymbol{S}_x$，$\boldsymbol{S}_y$ 均为可检测信号。

第 3）组 $\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_z$ 表示自旋纵向的有序排布。从前面的叙述已知，在考虑自旋耦合的演化时要用这个算符。

第 4）组的每个算符相应于两个反向的横向磁化矢量。以 $\boldsymbol{I}_x\boldsymbol{S}_z$ 为例，它表示相应于 $\boldsymbol{S}$ 自旋沿 ±z 轴的两个状态下 $\boldsymbol{I}$ 自旋沿 ±x 轴的两个反向的磁化矢量。

第 5）组的算符是零量子相干和双量子相干的组合。

乘积算符的构成方法为：

$$\boldsymbol{I}_u\boldsymbol{S}_v = 2\boldsymbol{I}_u \otimes \boldsymbol{S}_v \tag{18}$$

例如，

$$\boldsymbol{I}_x\boldsymbol{S}_z = 2\boldsymbol{I}_x \otimes \boldsymbol{S}_z = 2 \times \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \boldsymbol{S}_z$$

$$= \begin{pmatrix} \begin{matrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix} & S_z \\ S_z & \begin{matrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

与 Pauli 矩阵的（14）至（17）式相应，这 16 个乘积算符具有下列性质：

1）$(\boldsymbol{I}_u\boldsymbol{S}_v)^2 = \frac{1}{2}\boldsymbol{I}_0\boldsymbol{S}_0$ （19）

$$u = 0, x, y, z$$

$$v = 0, x, y, z$$

2）16 个乘积算符之间是对易的或反对易的，即：

$[\boldsymbol{I}_u\boldsymbol{S}_v,\ \boldsymbol{I}_n\boldsymbol{S}_m] = 0$ （20）

$\boldsymbol{I}_u\boldsymbol{S}_v \cdot \boldsymbol{I}_n\boldsymbol{S}_m = \boldsymbol{I}_n\boldsymbol{S}_m \cdot \boldsymbol{I}_u\boldsymbol{S}_v$ （21）

或

$\boldsymbol{I}_u\boldsymbol{S}_v \cdot \boldsymbol{I}_n\boldsymbol{S}_m = -\boldsymbol{I}_n\boldsymbol{S}_m \cdot \boldsymbol{I}_u\boldsymbol{S}_v$ （22）

3）$\boldsymbol{I}_u\boldsymbol{S}_v \cdot \boldsymbol{I}_n\boldsymbol{S}_m = 4\ (\boldsymbol{I}_u \cdot \boldsymbol{S}_v) \otimes (\boldsymbol{I}_n \cdot \boldsymbol{S}_m)$

$= 4\ (\boldsymbol{I}_u \cdot \boldsymbol{I}_n) \otimes (\boldsymbol{S}_v \cdot \boldsymbol{S}_m)$

$= \boldsymbol{I}_a \cdot \boldsymbol{I}_b$ （23）

对（23），自然是

$$\boldsymbol{I}_a = 2\boldsymbol{I}_u \cdot \boldsymbol{I}_n \quad (24)$$

$$\boldsymbol{I}_b = 2\boldsymbol{S}_v \cdot \boldsymbol{S}_m \quad (25)$$

（23）至（25）式，对于乘积算符的运算起很大的简化作用，因为把二自旋体系乘积算符的运算“分解”成单自旋体系自旋算符的运算了。因而用这几个式子，可以方便地得到我们将经常应用的表 1。

5. 乘积算符的运算表

上面我们已经知道，二自旋体系（含两个单自旋体系）的各种状态用 16 个算符表征，而经由射频脉冲的作用或 δ, J 的演化也就是受到几个算符的作用，无非是按（5）至（9′）式进行，作用之后产生的算符仍属 16 个算符之列。因此我们可利用这个性质，构筑一个表，从表中可以直接读出（6）式右侧的结果（左侧不变），从而使运算方便地完成。

射频脉冲的作用：$\boldsymbol{I}_x$，$\boldsymbol{I}_y$，$\boldsymbol{S}_x$，$\boldsymbol{S}_y$，

化学位移的演化：$\boldsymbol{I}_z$，$\boldsymbol{S}_z$，

耦合的演化：$\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_z$。

因此，属于“作用”类的算符就七个：$\boldsymbol{I}_x$，$\boldsymbol{I}_y$，$\boldsymbol{I}_z$，$\boldsymbol{S}_x$，$\boldsymbol{S}_y$，$\boldsymbol{S}_z$，$\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_z$。

属于描述自旋体系状态的则是 15 个乘积算符，因为 $\boldsymbol{I}_0\boldsymbol{S}_0$ 除外。另外，我们将 $\boldsymbol{I}_0\boldsymbol{S}_x$，$\boldsymbol{I}_0\boldsymbol{S}_y$，$\boldsymbol{I}_0\boldsymbol{S}_z$，$\boldsymbol{I}_x\boldsymbol{S}_0$，$\boldsymbol{I}_y\boldsymbol{S}_0$，$\boldsymbol{I}_z\boldsymbol{S}_0$ 分别简化为 $\boldsymbol{S}_x$，$\boldsymbol{S}_y$，$\boldsymbol{S}_z$，$\boldsymbol{I}_x$，$\boldsymbol{I}_y$ 和 $\boldsymbol{I}_z$，这个表也就包含了单自旋体系的运算。

还要说明的是，在乘积算符的运算中，有两种旋转方向。一种是右旋表示法，一种

是左旋表示法。我们现采用的是后者。I_z 受 I_x 作用，当脉冲为 90°时，产生 I_y（而不是 $-I_y$!），以便于和我们磁化矢量的讨论相一致。

在上述的基础上，我们构筑了表 1——二自旋体系乘积算符运算表。

表 1　二自旋体系乘积算符运算表

	I_x	I_y	I_z	S_x	S_y	S_z	I_zS_z
I_x	E	I_z	$-I_y$	E	E	E	$-I_yS_z$
I_y	$-I_z$	E	I_x	E	E	E	I_xS_z
I_z	I_y	$-I_x$	E	E	E	E	E
S_x	E	E	E	E	S_z	$-S_y$	$-I_zS_y$
S_y	E	E	E	S_z	E	S_x	I_zS_x
S_z	E	E	E	S_y	S_x	E	E
I_zS_z	I_yS_z	$-I_xS_z$	E	I_zS_y	$-I_zS_x$	E	E
I_xS_z	E	I_zS_z	$-I_yS_z$	I_xS_y	I_xS_z	E	$-I_y$
I_yS_z	$-I_zS_z$	E	I_xS_z	I_yS_y	$-I_yS_x$	E	I_x
I_zS_x	I_yS_x	$-I_xS_x$	E	E	I_zS_z	$-I_zS_y$	$-S_y$
I_zS_y	I_yS_y	$-I_xS_y$	E	$-I_zS_z$	E	I_zS_x	S_x
I_xS_x	E	I_zS_x	$-I_yS_x$	E	I_xS_z	I_xS_y	E
I_xS_y	E	I_zS_y	$-I_yS_y$	$-I_xS_z$	E	I_xS_x	E
I_yS_x	$-I_zS_x$	E	I_xS_x	E	I_yS_z	$-I_yS_y$	E
I_yS_y	$-I_zS_y$	E	I_xS_y	$-I_yS_z$	E	I_yS_x	E

注：1. 表中左边第一列为二自旋体系的可能状态；

2. 表中顶行表示射频脉冲及 δ、J 演化的算符；

3. 表中列出的为运算结果的算符，其中 E 表示有关的二算符对易，故保持不变

6. 脉冲序列的分析

经过前面几点的讨论，分析脉冲序列作用的具体运算已经很清楚了，现归纳如下：

1）确定起始状态，常为 I_z，它相应于磁化矢量模型的讨论时在平衡状态下存在 z 轴方向的 M_0。

2）首先考虑射频脉冲的作用。根据脉冲作用的轴（x'，y'），相应地选用 I_x 和 I_y（或者相应地再加 S_x，S_y）。

3）计算完脉冲的作用之后，考虑 δ 的演化和 J 的演化，这两者的算符是对易的，谁先谁后都行。

4）以上的运算，按（5），（8），（9）或（9′）式画成倒扣的树枝状结构。若是垂直往下或往左支出去，则照写原来的算符；若是往右支出去，则从表 1 查出作用结果的算符。

5）根据具体的脉冲序列，重复 2）到 4）。

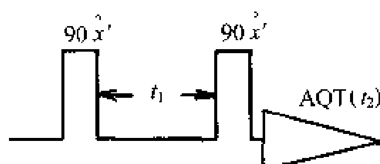
6）在得到最后结果之后，找出可检测信号：I_x，I_y，S_x，S_y。

7）分别列出可检测信号前的乘积因子，分析出可检测信号的特点。

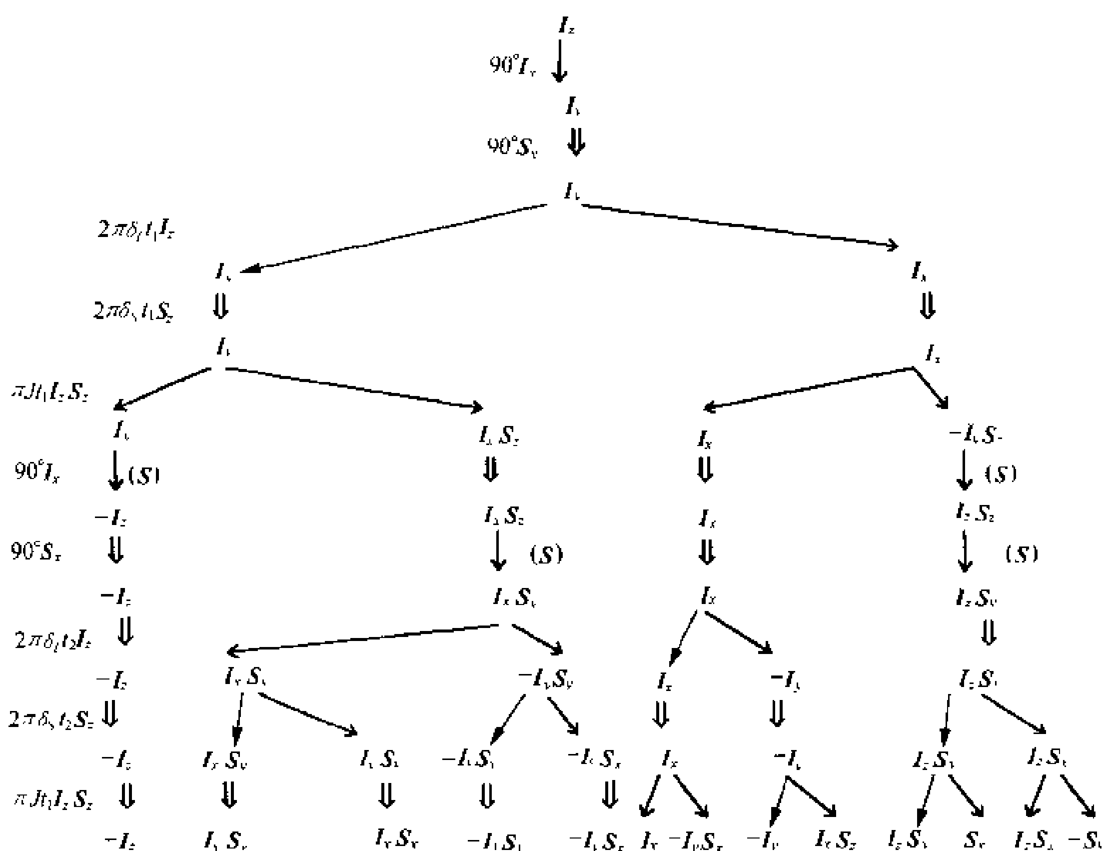
完成上述步骤之后，我们就完成了对某一具体脉冲序列的作用的分析。

下面我们以对 COSY 的分析为例。

其脉冲序列为（不考虑相循环）：



我们讨论的是 **IS** 二自旋体系，现从 $\boldsymbol{I}_z$ 开始，因 $\boldsymbol{S}_z$ 是完全类似的。



从上面的运算可知，虽然每一步的运算很简单，但运算的步骤却是繁多。对两个脉冲的简单序列，我们共运算 10 步，最后得到 13 项。

13 项中仅有 $\boldsymbol{I}_x$，$-\boldsymbol{I}_y$，$\boldsymbol{S}_x$，$-\boldsymbol{S}_y$ 四项为可检测信号。信号的大小则要把每次运算所得的系数乘起来。

以 $\boldsymbol{I}_x$ 为例，其前面累乘的系数为：

$$\sin(2\pi\delta_I t_1)\ \cos(\pi J t_1)\ \cos(2\pi\delta_I t_2)\ \cos(\pi J t_2)$$

从这个数值可知它是一个对角线峰，因为它与 t_2 相关的是 δ_I，与 t_1 相关的也是 δ_I，因此在两次傅里叶变换之后，ω_2，ω_1 的值都为 δ_I，此即对角线峰，从这个系数也可知道在 ω_2 及 ω_1 方向均显示 J 的耦合裂分。

$-\boldsymbol{I}_y$ 的分析与 $\boldsymbol{I}_x$ 类似。

另一方面，由于起于 $\boldsymbol{I}_z$，终于 $\boldsymbol{I}_x$ 或 $-\boldsymbol{I}_y$，并未有向另一自旋 S 的传递，因此也知必然为对角线峰。

下面我们看 $\boldsymbol{S}_x$，其前面累乘的系数为：

$$\sin(2\pi\delta_I t_1)\sin(\pi J t_1)\cos(2\pi\delta_S t_2)\sin(\pi J t_2)$$

从这个系数可知，与 t_2 相关的为 δ_S，而与 t_1 相关的为 δ_I，经两次傅里叶变换之后，ω_2 为 δ_S，ω_1 为 δ_I，因此这是一个交叉峰。从这个系数也可知在 ω_2 和 ω_1 方向均显示耦合裂分。

$-\boldsymbol{S}_y$ 的分析与之类似。

从起于 $\boldsymbol{I}_z$，终于 $\boldsymbol{S}_x$ 或 $-\boldsymbol{S}_y$，这说明自旋 I 传递到了自旋 S，因而也可知产生了交叉峰。

另外，由于交叉峰的强度正比于 $\sin(\pi J t_1)\sin(\pi J t_2)$，因此当 J 小时，增加 t_1，t_2 对加大交叉峰的强度是有利的，所以在 COSYLR 的脉冲序列中，我们在第二个 90° 脉冲的前后各加了一个时间间隔 Δ，因而可以加大因长程耦合（J 小）的交叉峰的强度。

参 考 文 献

[1] R.Freeman, A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance, Longman Scientific&Technical, 1988, p164—173

[2] J.Y.Lallemand, Seminars of 2D NMR, Beijing, 1985

附录 2　常见官能团红外吸收特征频率表

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm⁻¹)					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
烷基	$—CH_3$	2960，尖[70] 2870，尖[30]			1460，[<15] 1380，[15]		1. 甲基与氧、氮原子相连时，2870 的吸收移向低波数。 2. 偕二甲基使 1380 的吸收产生双峰
	$—CH_2$	2925，尖[75] 2850，尖[45]			1470，[8]	725—720[3]	1. 与氧、氮原子相连时，2850 吸收移向低波数 2. $—(CH_2)_n—$中，$n>4$ 时方有 725—720 的吸收，当 n 小时往高波数移动
	△ 三员碳环	3000—3080 [变化]					三员环上有氢时，方有此吸收
不饱和烃	$=CH_2$	3080，[30] 2975，[中]					
	$=CH—$	3020，[中]					
	$C=C$			1675—1600 [中—弱]			共轭烯移向较低波数
	$—CH=CH_2$				990，尖[50] 910，尖[110]		

化合物类型	官能团	吸收频率（cm^{-1}）					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
不饱和烃	$-\overset{\mid}{C}=CH_2$					895，尖[100—150]	
	反式二氢				965，尖[100]		
	顺式二氢					800—650，[40—100]	常出峰于 730—675
	二取代烯					840—800，尖[40]	
	$\equiv CH$	3300，尖[100]					
	$-C\equiv C-$		2140—2100，[5]				末端炔基
			2260—2190，[1]				中间炔基
苯环及稠芳环	$C=C$			1600，尖[<100] 1580[变] 1500，尖[<100]	1450，[中]		
	$=CH$	3030[<60]					

化合物类型	官能团	吸收频率(cm^{-1})					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900以下	
苯环及稠芳环				2000—1600,[5]			当该区无别的吸收峰时,可见几个弱吸收峰
						900—850,[中]	苯环上孤立氢(如苯环上五取代)
						860—800,尖[强]	苯环上两个相邻氢,常出现在820—800处
						800—750,尖[强]	苯环上有三个相邻氢
						770—730,尖[强]	苯环上有四个或五个相邻氢
						710—690,尖[强]	苯环单取代;1,3-二取代;1,3,5-及1,2,3-三取代时附加此吸收
杂芳环	吡啶	3075—3020尖[强]		1620—1590[中],1500[中]		920—720,尖[强]	900以下吸收近似于苯环的吸收位置(以相邻氢的数目考虑)
	呋喃	3165—3125[中,弱]		~1600,~1500	~1400		
	吡咯	3490,尖[强] 3125—3100[弱]		1600—1500[变化](两个吸收峰)			NH产生的吸收 =CH产生的吸收
	噻吩	3125—3050		~1520	1410	750—690,[强]	

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm⁻¹) 4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	备注
醇和酚	游离态:						存在于非极性溶剂的稀溶液中
	伯醇 CH_2OH	3640,尖[70]			1050,尖[60—200]		
	仲醇 —CHOH	3630,尖[55]			1100,尖[60—200]		
	叔醇 C—OH	3620,尖[45]			1150,尖[60—200]		
	酚	3610,尖,中]			1200,尖[60—200]		
	分子间氢键:				同上		
	聚体	3600—3500					常被多聚体的吸收峰掩盖
	多聚体	3600,宽[强]					
	分子内氢键:						
	多元醇	3600—3500[50—100]					
	π-氢键	3600—3500					
	螯合键	3200—2500,宽[弱]					

化合物类型	官能团	吸收频率（cm^{-1}）4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	备注
醚	C—O—C				1150—1070，[强]		
	=C—O—C				1275—1200，[强]		
					1075—1020，[强]		
	O（三元环）	3050—3000 [中，弱]					环上有氢时方有此吸收峰
					1250，[强]	950—810，[强]	
						840—750，[强]	
酮	链状饱和酮			1725—1705，尖[300—600]			
	环状酮						
	大于七员环			1720—1700，尖[极强]			
	六员环			1725—1705，尖[极强]			
	五员环			1750—1740，尖[极强]			
	四员环			1775，尖[极强]			
	三员环			1850，尖[极强]			
	不饱和酮						
	α，β-不饱和酮			1685—1665，尖[极强]			羰基吸收
				1650—1600，尖[极强]			烯键吸收

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm⁻¹)					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
酮	Ar—CO—			1700—1680，尖[极强]			羰基吸收
	Ar—CO—Ar α,β,α′,β′-不饱和酮			1670—1660，尖[极强]			羰基吸收
	α-取代酮： α-卤代酮			1745—1725，尖[极强]			
	α- -卤代酮			1765—1745，尖[极强]			
	二酮： —C(=O)—C(=O)—			1730—1710，尖[极强]			当两个羰基不相连时，基本上回复到链状饱和酮的吸收位置
	醌： 1,2 苯醌			1690—1660，尖[极强]			
	1,4 苯醌						
	草酮			1650，尖[极强]			
醛	饱和醛	2820[弱]，2720[弱]		1740—1720，尖[极强]			
	不饱和醛 α,β-不饱和醛 α,β,γ,δ-不饱和醛 Ar—CHO			1705—1680，尖[极强] 1680—1660，尖[极强] 1715—1695，尖[极强]			

化合物类型	官能团	吸收频率（cm^{-1}）					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
羧酸	饱和羧酸	3000—2500，宽		1760[1500]	1440—1395 [中，强]		1760 为单体吸收
				1725—1700 [1500]	1320—1210 [强] 920 宽[中]		1725—1700 为二聚体吸收，可能见到两个吸收，分别为单体及二聚体吸收
	α，β-不饱和羧酸			1720[极强] 1715—1690 [极强]			分别为单体及二聚体吸收
	Ar—COOH			1700—1680 [极强]			
	α-卤代羧酸			1740—1720 [极强]			
酸酐	饱和、链状酸酐			1820[极强] 1760[极强]	1170—1045 [极强]		
	α，β-不饱和酸酐			1775[极强] 1720[极强]			
	六员环酸酐			1800[极强] 1750[极强]	1300—1175 [极强]		
	五员环酸酐			1865[极强] 1785[极强]	1300—1200 [极强]		
羧酸酯	饱和链状羧酸酯			1750—1730，尖 [500—1000]	1300—1050 （两个峰） [极强]		

续表附录 2

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm⁻¹)					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
羧酸酯	α,β-不饱和羧酸酯			1730—1715 [极强]	1300—1250 [极强] 1200—1050 [极强]		
	α-卤代羧酸酯			1770—1745 [极强]			
	Ar—COOR			1730—1715 [极强]	1300—1250 [极强] 1180—1100 [极强]		
	CO—O—C═C—			1770—1745 [极强]			
	CO—O—Ar			1740[极强]			
	O, O			1750—1735 [极强]			
	O, =O			1720[极强]			
	O, =O			1760[极强]			同时还有 C═C 吸收峰(1685)

化合物类型	官能团	吸收频率（cm^{-1}）					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
羧酸酯	五元环内酯（环上 C=O）			1780—1760 [极强]			
羧酸盐	$—COO^-$			1610 1550 [强]	1420 1300 [强]		
酰氯	饱和酰氯			1815—1770，尖[极强]			C(=O)—F 在较高波数处，—C(=O)—Br、C(=O)—I 在较低波数处。
	α,β-不饱和酰氯			1780—1750，尖[极强]			
酰胺							1)圆括号内数值为缔合状态的吸收峰 2)内酰胺的吸收位置随着环的减小而移向高波数方向
	伯酰胺 $—CONH_2$	3500，3400，双峰[强]（3350—3200，两个峰）					N—H 吸收

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm^{-1})					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
酰胺	伯酰胺 —$CONH_2$			1690(1650),尖[极强] 1600(1640)[强]			羰基吸收,酰胺Ⅰ带 酰胺Ⅱ带,固态有两个峰
	仲酰胺 —CONH—	3440[强] (3300,3070)					N—H 吸收
				1680(1665),尖[极强]			酰胺Ⅰ带
				1530(1550)[变化]			酰胺Ⅱ带
					1260(1300),[中,强]		酰胺Ⅲ带
	叔酰胺 —CON<			1650(1650)			
胺							圆括号内数值为缔合状态吸收峰
	伯胺 R—NH_2 及 Ar—NH_2	3500(3400)[中,强] 3400(3300)[中,强]			1640—1560[强,中]		
	仲胺 RNHR′	3350—3310[弱]					
	Ar—NHR	3450[中]					
	Ar·NHAr′	3490[中]					

化合物类型	官能团	吸收频率（cm^{-1}）4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900以下	备注
胺	杂环上 NH	3490[强]					
	叔胺 Ar—N(R)(R′)				1350—1260 [中]		
胺盐	$—NH_3^+$	3000—2000 [强] 宽吸收带上一至数峰		1600—1575，[强] 1550—1500 [强]			
	$—NH_2^+$	3000—2250 [强] 宽吸收带上一至数峰		1620—1560 [中]			
	$—NH^+$	2700—2250 [强] 宽吸收带上一至数峰					
腈	R—CN		2260—2240，尖[变化]				
	α，β-不饱和腈		2240—2215，尖[变化]				
	Ar—CN		2240—2215，尖[变化]				
硫氰酸酯	R—S—C≡N		2140，尖[极强]				
	Ar—S—C≡N		2175—2160，尖[极强]				

化合物类型	官能团	吸收频率（cm^{-1}）					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
异硫氰酸酯	R—N=C=S		2140—1990，尖[极强]				
	Ar—N=C=S		2130—2040，尖[极强]				
亚胺	>C=N—			1690—1630，[中]			共轭时移向低波数方向
肟	>C=N—OH	3650—3500，宽[强]		1680—1630，[变化]	960 930		3650—3500 的吸收在缔合时移向低波数方向
重氮	—N=N			1630—1575，[变化]			
硝基	R—NO_2			1550，尖[极强]	1370，尖[极强]		
	Ar—NO_2			1535，尖[极强]	1345，尖[极强]		
硝酸酯	—O—NO_2			1650—1600，[强]	1300—1250，[强]		
亚硝基	—NO			1600—1500，[强]			
亚硝酸酯	—ONO			1680—1650，[变化 1625—1610，[变化]			

化合物类型	官能团	吸收频率（cm^{-1}）					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
含硫化合物	硫醇，—SH	2600—2550［弱］					
	$>C=S$				1200—1050，［强］		
	亚砜 $>S=O$				1060—1040，尖［300］		
	砜 $>S(=O)_2$				1350—1310，尖［250—600］ 1160—1120，尖［500—900］		
	磺酸盐 $R—SO_3^-\ M^+$				1200，宽［极强］ 1050［强］		M^+ 表示金属离子
	磺酰胺 $R—SO_2—N<$				1370—1330，［极强］ 1180—1160，［极强］		
卤化物	C—F				1400—1000，［极强］		
	C—Cl					800—600［强］	
	C—Br					600—500［强］	
	C—I					500［强］	

续表附录 2

化合物类型	官能团	吸收频率 (cm^{-1})					备注
		4000—2500	2500—2000	2000—1500	1500—900	900 以下	
含磷化合物	P—H		2440—2280 [中,弱]				
	P—C					750—650	
	P=O				1300—1250 [强]		
	P—O—R				1050—1030 [强]		
	P—O—Ar				1190[强]		

注:1)本表仅列出常见官能团的特征红外吸收。

2)表中所列吸收峰位置均为常见数值。

3)吸收峰形状标注在吸收峰位置之后,"尖"表示尖锐的吸收锋,"宽"表示宽而钝的吸收峰,若处于上述二者的中间状况则不加标注。

4)吸收峰强度标注在吸收峰位置及峰形之后的括号中,"极强"、"强"、"中"、"弱"分别表示吸收峰的强度。

极强——表观摩尔吸收系数大于 200;

强——表观摩尔吸收系数 75—200;

中——表观摩尔吸收系数 25—75;

弱——表观摩尔吸收系数小于 25。

(当有近似的表观摩尔吸收系数数值时,则标注该数值。)

5)参考文献:K. Nakanishi et al., Infrared Absorption Spectroscopy, 2nd Ed Holden-Day, 1977.

Subject Index (spectroscopic methods and theories)